PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 18. 15. September 1910. 11. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 19 am 12. September 1910.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Dorn, Zur Optik flüssiger Kristalle. S. 777.

F. Stumpf, Optische Untersuchungen einer zirkularpolarisierenden, flüssig-kristallinischen Substanz. S. 780.

W. v. Uljanin, Über die Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle aus Polarisationsmessungen. S. 784.

H. Nagaoka, Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769 Å.-E. S. 789.

H. W. Schmidt u. P. Cermak, Beitrag zur Frage über den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung radioaktiver Substanzen. II. S. 793.

F. Krüger, Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. S. 800.

K. Baedeker, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. S. 809.

Th. Wulf, Beobachtungen über die Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit auf dem Eiffelturm. S. 811.

Physikalische Technik:

M. Siegbahn, Leicht herstellbare Starkstromwiderstände. S. 813.

W. Volkmann, Ein Lichtzeiger für objektive Spiegelablesung. S. 814.

Personalien. S. 816.

Gesuche. S. 816.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Optik flüssiger Kristalle.

Vorläufige Mitteilung.

Von Ernst Dorn.

Die Untersuchungen über die optischen Konstanten flüssiger Kristalle[1]) habe ich seit dem März d. J. weiter fördern können. Da äußere Umstände eine längere Unterbrechung der Arbeit notwendig machen, sollen einige Ergebnisse hier kurz mitgeteilt werden.

Bei den Beobachtungen befand sich die Substanz in dünner Schicht zwischen den Flächen zweier Prismen aus stark brechendem Glase mit den Winkeln 30°, 60°, 90°; die Temperatur wurde durch elektrische Heizung des a. a. O. beschriebenen Kupferapparates stationär gehalten.

Zunächst ließen sich — mit etwas veränderter Anordnung der Prismen — einige weitere Zahlen für die schon früher untersuchten Substanzen Äthoxybenzalamino - α - Äthylzimtsäureäthylester (*Ae Ae*) und Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester (*M Ae*) gewinnen. Der außerordentliche Brechungskoeffizient des *Ae Ae* für $\lambda = 6708$ Å.-E. (*Li*), 5893 (*Na*), 5461 (*Hg*, grün) konnte zwischen 40° (bezw. 45°) und 59° mit recht befriedigender Genauigkeit ermittelt werden und fiel mit steigender Temperatur erheblich — während der ordentliche langsamer steigt (vgl. a. a. O., Fig. 3, S. 541).

Sogar für $\lambda = 4357$ gelangen die Beobachtungen von 59° bis 56°; bei tieferen Temperaturen wurde der Brechungskoeffizient zu hoch für streifenden Einfall.

1) Vgl. E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. (4) **29**, 533, 1909.

Übrigens wurde auch der ordentliche Brechungskoeffizient für alle vier erwähnten Wellenlängen nochmals scharf gemessen.

Zum Beispiel war

$\lambda = 5893$ (*Na*)	45°	59°
n_o	1,552	1,571
n_e	1,809	1,751.

Während *Ae Ae* bei längerer oder wiederholter Erwärmung sich wenig ändert, wird *M Ae* dadurch stark beeinflußt (vgl. a. a. O. S. 546), und zwar ist der außerordentliche Brechungskoeffzient der ersten kristallinisch flüssigen Phase für die veränderte Substanz kleiner als für die frische, umgekehrt wie bei dem ordentlichen Brechungskoeffizienten.

Der ordentliche Brechungskoeffizient der ersten kristallinisch-flüssigen Phase wurde auch hier zwischen 86° und 116° kontrolliert bzw. (für $\lambda = 4357$) neu gemessen; der außerordentliche konnte für $\lambda = 6708$, 5893, 5461 Å.-E. bei annähernd denselben Temperaturen ermittelt werden. $\lambda = 4357$ gab für den außerordentlichen Strahl schon einen zu hohen Brechungskoeffizienten.

Die Abhängigkeit von der Temperatur war ähnlich wie bei *Ae Ae*, z. B.

$\lambda = 5893$ (*Na*)	86°	116°
n_o	1,529	1,546
n_e	1,833	1,756.

Fig. 1 stellt — unter teilweiser Benutzung der älteren Beobachtungen — die sehr eigentümlichen Verhältnisse der Brechungskoeffizienten von *M Ae* für $\lambda = 5893$ (*Na*) dar. Beim Anblick der Figur kann man sich kaum der Vorstellung einer allmählichen Umwandlung mit sinkender Temperatur entziehen.

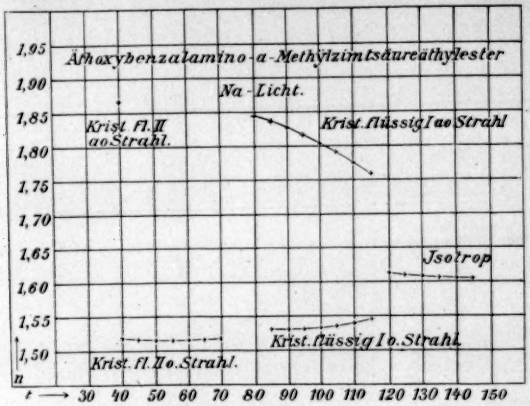


Fig. 1.

Der außerordentliche Brechungskoeffizient für $\lambda = 4357$ (*Hg*, blau) wird sich nur mit Hilfe von Ringbeobachtungen ermitteln lassen. Ich habe solche mit einem heizbaren Achsenwinkelapparat begonnen, aber noch nicht eine befriedigende Genauigkeit erreicht.

Cholesterylpropionat.

Diese mehrfach behandelte[1]) Substanz habe ich im Prismenapparat ebenfalls für die vier oben erwähnten Wellenlängen untersucht.

Das von Merck bezogene Präparat hatte den Schmelzpunkt 98,7°, den Klärungspunkt — Übergang in die isotrope Phase — 113,7°.[2])

Läßt man die dünne Schicht zwischen den Prismen langsam erkalten, so zeigt sich zwischen der klaren isotropen und der etwas trüben kristallinisch-flüssigen Phase ein weniger trüber Streifen, den man als besondere Phase ansprechen könnte.

Messungen in diesem Zwischenbereich sind mir nicht geglückt.

Kühlte ich vorsichtig unter den Klärungspunkt ab, so erhielt ich bei natürlichem[3]) einfallendem Licht eine scharfe Grenze, welche der streifenden Inzidenz entsprach, und das durchgehende Licht erwies sich bei Betrachtung durch einen Analysator als senkrecht zur Einfallsebene polarisiert.

Auch wenn ich einen Polarisator zwischen Lichtquelle und Prismenapparat brachte, gelang es nicht, eine zweite scharfe Grenze zu finden; eine verwaschene trat mitunter auf, und der zugehörige Brechungskoeffizient schloß sich an den der isotropen Schmelze an.

Hiernach rührt die zweite Grenze von unterkühlter isotroper Substanz her, und in der Tat erschienen, besonders bei öfter erwärmten Präparaten, noch tief unter dem Schmelzpunkt Teile der Schicht klar.

Drückte ich mit den Elfenbeinspitzen einer Pinzette auf die vordere Fläche des Doppelprismas und bewirkte damit eine kleine Schiebung der Prismen gegeneinander, so änderte sich die Erscheinung vollkommen.

Bei geeigneter Analysatorstellung trat stets eine neue, ohne mechanische Einwirkung nie beobachtete Grenze senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtes auf.

Außerdem war die erste, vor der Schiebung vorhandene Grenze kenntlich, und zwar war das Licht bei den besten Versuchen merklich vollständig nach der Einfallsebene polarisiert. In anderen Fällen war noch etwas senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht beigemengt.

Dies wird durch die Annahme verständlich, daß die der Schiebung entsprechende Zustandsänderung nicht die ganze Schicht ergriffen hat. Die nicht veränderten Teile könnten als „ölige Streifen“ (Lehmann, a. a. O., S. 579) die veränderten umgeben.

Fig. 2 stellt für *Na*-Licht die Verhältnisse übersichtlich dar.

1) F. M. Jäger, Chem. Zentralblatt **1**, 13, 1907; Wallerant, Comptes rendus **143**, 605, 1906, O. Lehmann, diese Zeitschr. **7**, 578, 1906; Giesel, diese Zeitschr. **11**, 192, 1910.

2) Von den Angaben Jägers etwas abweichend.

3) Bei *AeAe* und *MAe* ist ein Polarisator erforderlich. Vgl. a. a. O., S. 540.

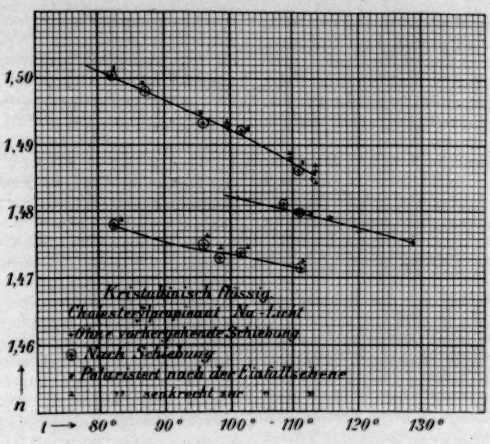


Fig. 2.

Wallerant beschreibt a. a. O. eine andere, schon von Reinitzer bemerkte Erscheinung (Auftreten von farbigem reflektiertem Licht), welche durch Schieben des Deckglases über einer dünnen Schicht von Cholesterylpropionat hervorgerufen wird.

Die von ihm gegebene Erklärung ist — eventuell mit einer geringen Änderung — auch für die von mir beobachteten Tatsachen verwendbar.

Sind (Fig. 3) nach dem Übergang in den kristallinisch-flüssigen Zustand die Achsen A_1',

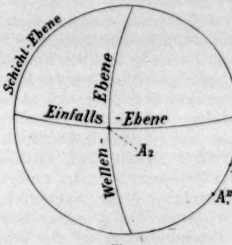


Fig. 3.

A_1''... der (einachsig vorausgesetzten) Kristalle in der dünnen Schicht gelegen, aber verschieden orientiert[1]), so ist die Polarisationsebene $\mathfrak{P}_1\mathfrak{P}_1$ des ordentlichen Strahls durch die Kristallachse und die ebenfalls in der Schicht gelegene Wellennormale N bestimmt, d. h. sie fällt mit der Ebene der Schicht zusammen und ist somit gegen die Einfallsebene senkrecht.

Da ferner die Geschwindigkeit des ordentlichen Strahls konstant ist, ergibt sich für streifenden Einfall eine scharfe Grenze.

Die Orientierung der Elemente des flüssigen Kristalls in der Schicht ist eine verschiedene, also wird die Geschwindigkeit der außerordentlichen Welle variieren und eine scharfe Grenze nicht zustande kommen.

Stellen sich die Elemente der kristallinischen Flüssigkeit bei der Schiebung senkrecht zu den Glasflächen, so liegt jetzt in der Schicht der zur Achse A_2 senkrechte Schnitt der Huygensschen Wellenfläche: 2 Kreise, deren Radien den reziproken Hauptbrechungskoeffizienten entsprechen.

Es müssen also zwei scharfe Grenzen auftreten; das vom ordentlichen Strahl herrührende Licht wird aber nach der Einfallsebene polarisiert sein, das vom außerordentlichen senkrecht dagegen.

Merkwürdig ist es nun, daß der Brechungskoeffizient des ordentlichen Strahls der grössere ist, hier also ein flüssiger Kristall von negativem Charakter[1]) vorliegt, was ich gemeinsam mit Herrn Vorländer an einem zwischen

1) Wallerant spricht von flüssigen Kristallen in Form eines Strahlensterns. Bei meiner Versuchsanordnung konnte ich diese natürlich nicht beobachten; wesentlich ist nur die verschiedene Orientierung.

1) Wallerant bezeichnet a. a. O. die durch Schmelzen der festen Sphärokristalle entstehenden flüssigen Kristalle als einachsig positiv; über den Charakter der aus der isotropen Schmelze durch Abkühlung erhaltenen äußert er sich nicht.

zwei Glasplatten hergestellten Präparat mit einem $\lambda/4$-Glimmer im Polarisationsapparat bestätigen konnte.

Die außerordentlich zahlreichen von Herrn Vorländer dargestellten flüssigen Kristalle, über die Veröffentlichungen vorliegen, waren sämtlich positiv.

Um das gegensätzliche Verhalten des Cholesterylpropionats zu erklären, bieten sich zwei Wege dar. Zunächst kann man sich die flüssigen Kristalle aus kleinen Bausteinen zusammengesetzt denken, deren jeder bereits kristallinische Eigenschaften besitzt. Diese können je nach der Substanz verschieden sein.

Eine Zurückführung auf die geometrische Gestalt der Moleküle ermöglichen andererseits die Untersuchungen von O. Wiener[1]), nach denen „Stäbchendoppelbrechung" positiven, „lamellare Doppelbrechung" negativen Charakter besitzt.

Vorländers Substanzen haben nun sämtlich langgestreckte Moleküle, was mit ihrer positiven Doppelbrechung stimmt.

Dem Cholesterylpropionat müßte man dann eine scheibenförmige Molekülform zuschreiben.

1) O. Wiener, Berichte der Sächs. Ges. d. W. **61**, 113, 1909; diese Zeitschr. **5**, 332, 1904.

Halle a. S., Physikalisches Institut, 10. August 1910.

(Eingegangen 10. August 1910.)

Optische Untersuchungen an einer optisch-aktiven, flüssig-kristallinischen Substanz.

Von Felix Stumpf.

Die flüssigen Kristalle, welche so viele eigentümliche Eigenschaften aufweisen, scheinen auch für die Kristalloptik besonderes Interesse zu bieten, weil unter ihnen Substanzen existieren, die neben starkem Pleochroismus ein derartig starkes Drehungsvermögen zeigen, wie es sonst nur von Metallen in starken magnetischen Feldern erreicht wird, unter natürlich aktiven Stoffen bisher aber völlig unbekannt war[1]). Freilich wird das Experimentieren mit ihnen durch den flüssigen Zustand und die erforderliche hohe Temperatur erschwert; schlimmer aber ist, daß durch eine ständige geringe Trübung und durch manchmal recht merkliche Verschiedenheiten des optischen Verhaltens eines und desselben Präparats beim erneuten Schmelzen die Genauigkeit stark vermindert wird. Man wird aus letzterem Grunde die Resultate von Versuchen, die nicht unmittelbar hintereinander gemacht sind, nur mit Vorsicht kombinieren dürfen. So können also die im folgenden gemachten Angaben größtenteils nur eine mäßige Genauigkeit beanspruchen.

1) D. Vorländer, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 1908.

Die von mir untersuchte Substanz, *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure - akt. - amylester, „Cyanester", wie wir kurz sagen wollen, ist von Vorländer und M. E. Huth[1]) aufgefunden und von Herrn Prof. Vorländer zur optischen Untersuchung Herrn Prof. W. Voigt zur Verfügung gestellt worden. Letzterer übertrug mir die betreffenden Beobachtungen, die in der von ihm geleiteten Abteilung des Göttinger Instituts ausgeführt worden sind. Die Substanz ist bis zur Temperatur von 92° fest kristallinisch, bei weiterer Erwärmung entstehen zugleich eine zweite kristallinisch-feste Phase und die erste kristallinisch-flüssige Phase, die bei höherer Temperatur allein stabil ist; bei etwa 98° kommt eine zweite kristallinisch flüssige Phase, die bei etwa 105° in eine isotrope Flüssigkeit übergeht Optisch brauchbar ist vor allem die erste kristallinisch-flüssige Phase, welche sich bis 75° unterkühlen läßt, ohne in den festen Zustand überzugehen. Auf sie allein beziehen sich die folgenden Angaben. Einige Eigenschaften dieses Stoffes, wie das Drehungsvermögen und die Interferenzbilder im konvergenten Licht sind von den Herren Vorländer, Hauswaldt[2]), Huth[3]) bereits untersucht worden. Ferner hat Herr Prof. Dorn[4]) Messungen an anderen (inaktiven) flüssigen Kristallen ausgeführt, wobei es gelang, die Doppelbrechung durch Ausmessen der Ringdurchmesser in konvergentem Licht und die absoluten Brechungsindizes mit Hilfe der Abbeschen Methode der totalen Reflexion zu bestimmen.

Die erste Methode versagte hier, da bei Cyanester die Doppelbrechung eine geringere ist und die starke Drehung überdies Komplikationen bringt. Dagegen gestaltete sich die Messung der beiden Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse nach der Abbeschen Prismenmethode sehr einfach. Es gelang, die Dispersionskurven für beide Wellen aufzunehmen und die Änderung mit der Temperatur im Intervalle von 75° bis 95° zu verfolgen. Dabei zeigte sich für den langsameren (ord.) Strahl eine lineare Abnahme des Brechungsindex mit der Temperatur, für den extraord. Strahl ein nicht lineares rascheres Ansteigen, so daß die Doppelbrechung mit wachsender Temperatur abnimmt.

1) Diss., Halle 1909.
2) D. Vorländer u. H. Hauswaldt, Achsenbilder flüssiger Kristalle, Abh. d. Akademie Halle, Leipzig 1909.
3) M. E. Huth, l. c.
4) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. **29**, 533, 1909. Die dort beschriebenen Heizvorrichtungen wurden hier nachgebildet.

(In der angedeuteten Richtung wurden auch einige der anderen Phasen untersucht: der Brechungsindex der isotropen Phase [100° bis 120°] liegt zwischen denen der flüssig-kristallinischen; der niedrigere Brechungsindex der festen Phase [18°] liegt über allen genannten, der höhere entzog sich der Messung.) Die Dispersion war durchweg eine normale.

Bei dieser Methode hat man in dem Zwischenraum zwischen den beiden Grenzen der totalen Reflexion die eine Welle isoliert vor sich. Dies ließ sich dazu benutzen, nach der Elliptizität dieser Welle zu suchen. Herr Prof. Voigt[1]) hat aus seiner Theorie gefolgert, daß bei einachsigen aktiven Kristallen sich senkrecht zur optischen Achse nicht zwei lineare Schwingungen fortpflanzen, sondern zwei elliptische, die freilich sehr gestreckt sind. Das Achsenverhältnis wurde bei Quarz zu etwa $^1/_{500}$ gefunden. Bei Cyanester hätte man wegen der tausendfach größeren Drehung $\parallel$ der optischen Achse diesen Effekt für leicht konstatierbar halten sollen, doch ergab er sich als sehr gering, so daß die Fehler, die durch die Trübung der Substanz und durch die Doppelbrechung der Prismen entstanden, die Sicherheit der Messungen merklich beeinflußten. Es kann daher die Elliptizität hier nicht als völlig sichergestellt gelten, doch dürfte es wahrscheinlich gemacht sein, daß die Achsen der (nahe linearen) Schwingungen um etwa 1° aus den Richtungen $\parallel$ und $\perp$ zur Einfallsebene herausgedreht sind. Auf die Bedeutung dieser Drehung kommen wir unten noch zurück.

Die auffälligste Eigenschaft dieses flüssigen Kristalls ist die ungeheure Drehung der Polarisationsebene parallel der optischen Achse. Herr Prof. Vorländer und Herr Huth haben bei Schichten von etwa 0,01 mm Dicke Drehungen von 60° bis 80° im *Na*-Licht erhalten. Ich habe versucht, die Dispersion dieser Erscheinungen zu verfolgen. Die Schwierigkeit für exakte Messungen liegt in der Bestimmung der sehr geringen Schichtdicken, da bei größeren Dicken als 0,01 mm Unregelmäßigkeiten eintreten. Mir stand ein Dickenmesser zur Verfügung, welcher 0,001 mm abzulesen gestattet, das sind also 10 Proz. der Schicht, wobei zu beachten ist, daß überdies die Schichtdicke aus den drei Messungen der beiden einzelnen Gläser (zwischen die man die Substanz immer bringen muß) und des fertigen Präparats resultiert. Diese relativ großen Fehler wurden vermieden durch einen Vorschlag von Herrn Prof. Voigt, nach welchem die Substanz nicht zwischen Plangläser, sondern zwischen eine Linse und eine sehr gute Planplatte von Steinheil gebracht wurde[1]). Dadurch entsteht eine Schicht variabler Dicke, welche zwischen Nicols dunkle Ringe, den Streifen beim Quarzkeil analog, zeigt. Aus dem leicht durch gewöhnliche Newtonsche Ringe bestimmbaren Krümmungsradius der Linse und aus der Messung der Ringdurchmesser ergibt sich in einfacher Weise ohne jede Dickenmessung der absolute Betrag der Drehung pro 1 mm Schichtdicke. Der Sinn der Drehung folgt nicht direkt, da eine Drehung um $+\pi$ oder $-\pi$ gleichwertig ist; er läßt sich aber leicht durch Drehen des Analysators feststellen, da die Ringe dem Zentrum zuwandern, wenn der Drehungssinn der Substanz dem Sinn, in welchem man den Nicol dreht, entgegengesetzt ist. Die Genauigkeit dieser Meßmethode beträgt rund 5 Proz.

Ich untersuchte so zunächst die Drehung eines Gemisches von 1 Teil Cyanester und $^1/_2$ Teil Cyanbenzalanisidin[2]), das in einem Teil des Spektrums anomale Rotationsdispersion zeigte. Von 36000° im Violett sinkt die Drehung auf 15000° im Gelbgrün und steigt nach dem Rot zu bis 19000°. Dies gilt für eine Temperatur von 20° C. (Die Schmelzpunkte sind durch den Zusatz sämtlich erniedrigt.) Für 60° wird bei $\lambda = 650$ ein tiefster Wert 4500° erreicht; es verschwinden aber die Ringe überhaupt für größere Wellenlängen. Dies deutet darauf hin, daß dort die beiden zirkularen Schwingungen ungleich absorbiert werden, was bei anderen Körpern bereits von Cotton[3]) beobachtet worden ist. In diesem Falle setzen sich die zwei Wellen zu einer elliptischen Schwingung zusammen; und in der Tat ließen sich die Ringe durch Zwischenschaltung eines $^1/_4\lambda$-Glimmers noch etwas weiter ins Rot hinein zum Vorschein bringen. Für sehr tiefes Rot ergab sich aber, daß völlig zirkulares Licht die Schicht verließ, daß also eine der Wellen total absorbiert wurde. Dies ist bei flüssigen Kristallen bereits beobachtet worden[4]). Mit diesen Absorptionen hängt auch der anomale Verlauf der Drehungsdispersion zusammen.

Bei reinem Cyanester zeigte sich nun, daß die maximale Absorption mitten im sichtbaren Spektrum liegt, und zwar im Gelb. Der Sinn der Drehung ist zu beiden Seiten dieses Absorptionsstreifens verschieden.

Ich habe die beschriebene Erscheinung auch auf photographischem Wege anschaulich ge-

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. **18**, 646, 1905.

1) Ähnlich hat O. Lehmann (Ann. d. Phys. **18**, 796, 1905) Doppelbrechungen gemessen.

2) Das Cyanbenzalanisidin, welches für sich weder pleochroitisch noch zirkularpolarisierend ist (vgl. Huth, Diss., l. c.), wurde von Vorländer und Huth zugesetzt, um das Temperaturintervall zu erniedrigen, in welchem das Gemisch flüssig-kristallinisch ist.

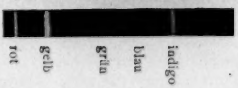
3) Cotton, Compt. rend. **120**, 989, 1044; Ann. de chim. et de phys. **8**, 347, 1896.

4) O. Lehmann, diese Zeitschr. **11**, 575, 1910; F. Giesel, diese Zeitschr. **11**, 192, 1910.

macht und die Photographien ausgemessen, wodurch die Genauigkeit noch etwas gesteigert wird. Dies Verfahren hat vor dem okularen Beobachten besonders den Vorteil, daß man sicher ist, daß die Substanz während der Beobachtungsreihe sich nicht verändert hat. Zu diesem Zwecke legte ich einen Spalt auf das Präparat, der aus dem Ringsystem Punkte ausschneidet, und ließ weißes Licht einfallen. Dadurch wurden die Punkte farbig. Nun zerlegte ich das Spaltbild prismatisch, wodurch die Punkte im Spektrum zu kontinuierlichen Dispersionskurven auseinandergezogen wurden. Auf den Spalt wurde mit der photographischen Kamera akkommodiert[1]). In Fig. 1 und 2 sind einige der Bilder reproduziert. Man könnte jede der Kurven in Annäherung als eine Dispersionskurve der Drehung betrachten, wobei das Quadrat des Abstandes von

Fig. 1

Fig. 2



Heliumspektrum

der horizontalen Mittellinie der Drehung umgekehrt proportional ist. Zur Charakterisierung der Farben habe ich ein Heliumspektrum photographiert und dann an die Stelle der hellen grünen Linie einen Faden in die Kamera gespannt, der sich auf den Bildern als dunkler Strich abzeichnet.

Fig. 1 bezieht sich auf ein Gemisch von Cyanester und Cyananisidin; Fig. 2 auf reinen Cyanester. Man erkennt in Fig. 1, daß die Dispersionskurve ein Minimum hat und am roten Ende des Spektrums die Stärke der Kurven wegen der durch pleochroitische Absorption hervorgerufenen Elliptizität abnimmt. Bei Fig. 2 sieht man dieselbe Erscheinung nur bis zum Gelbgrün reichen, dann bemerkt man im Gelb das völlige Verlöschen der Kurven gegen den durch die eine zirkulare Welle aufgehellten Grund, und im Rot den steilen Abfall der Dispersionskurve. Am violetten Ende des Spektrums sieht man in beiden Fällen eine Absorption beider Wellen, die sich darin zeigt, daß die äußeren Kurven, entsprechend größerer Schichtdicke, schon mehr nach dem Grünblau zu verschwinden.

Die pleochroitischen Absorptionen bewirken, daß für die entsprechenden Farben im konvergenten Licht keine Interferenzbilder erhalten werden können, und in einem Fueßschen Polarisationsapparat zeigten sich solche nur für tief rotes, grünes und blaues Licht. Mehr als ein Ring war aber bei der reinen Substanz nie sichtbar. Der pleochroitische Absorptionsstreifen im Gelb wandert für tiefere Temperaturen nach Grün zu; es ist ferner bemerkenswert, daß Verunreinigungen und Mischung mit Cyananisidin eine sehr starke Verschiebung in das Ultrarot bewirken, und es wäre wohl interessant, nachzusehen, ob dies bei allen solchen flüssigen Kristallen der Fall ist.

Um die Gesetze der Lichtfortpflanzung geneigt zur optischen Achse zu verifizieren, untersuchte ich (nur bei reinem Cyanester) den Polarisationszustand des Lichtes, das eine planparallele Platte schräg durchsetzte. Die optische Achse der flüssigen Kristalle scheint in der Regel in die Plattennormale zu fallen. Die Dicke der Schicht wurde aus einer Beobachtung der Drehung erschlossen. Um größere Einfallswinkel zu erzielen, wurde die Platte in einem Trog mit Paraffinöl, dessen Wände senkrecht zum Lichtstrahl standen, beobachtet. Man würde das austretende elliptisch polarisierte Licht zunächst als die Superposition zweier elliptischen Wellen darzustellen suchen, die sich im Kristall mit verschiedenen Geschwindigkeiten und Amplituden fortpflanzen und deren große Achsen parallel und senkrecht zur Einfallsebene stehen[1]). Die Resultate ließen sich mit diesen Vorstellungen nicht vereinigen.

Herr Dr. C. Försterling machte mich darauf aufmerksam, daß die Theorie über die Schwingungsform in absorbierenden aktiven Kristallen aussagt, daß die Ellipsen gegen die Einfallsebene gedreht sein können. Es ist nämlich[2]) das Verhältnis der komplexen Amplituden beim Durchgang $\perp$ zur Achse:

1) Man benutzt für solche Aufnahmen, die sich über das ganze Spektrum erstrecken, am zweckmäßigsten die Platten von Wratten und Wainright, welche für alle Farben in erstaunlicher Weise gleich empfindlich sind.

1) Vgl. Pockels, Lehrb. d. Kristallopt., S. 336.
2) W. Voigt, Ann. d. Phys. 18, 661, 1905; C. Försterling, Diss., Göttingen 1909, S. 29.

$$\frac{\mathfrak{D}_{\perp}}{\mathfrak{D}_{\parallel}} = \pm i \frac{\bar{n}^2 (d_1 + d_2)}{2(n_3 - n_1)},$$

wenn $\bar{n}$ einen mittleren Brechungsindex bezeichnet, $(n_3 - n_1)$ die Doppelbrechung, d_1 und d_2 die Parameter, welche $\perp$ und $\parallel$ zur Achse für die Aktivität charakteristisch sind. Sind diese Größen für absorbierende Kristalle sämtlich komplex, so folgt, daß die Achsen der Schwingungsellipse nicht mehr in die Koordinatenachsen fallen. Aus dem sehr geringen Betrag dieser Elliptizität, welcher bei der einen Welle mit Hilfe der Abbeschen Prismen in der Richtung normal zur optischen Achse gemessen wurde, würde dann folgen, daß der imaginäre Teil von $\mathfrak{D}_{\perp}/\mathfrak{D}_{\parallel}$ fast Null, der reelle ein wenig größer wäre.

Diese Drehung der Ellipsenachsen, welche in ähnlicher Weise auch stattfinden muß, wenn das Licht geneigt zur Achse fortschreitet, ließ sich nun in sehr schöner Weise nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Försterling beobachten. Läßt man nämlich elliptisches Licht gerade von der Art einfallen, wie sich der eine Strahl im Kristall fortpflanzen würde, so kommt (unter Vernachlässigung der Einwirkung der Reflexion) der andere Strahl nicht zustande. (Uniradiale Azimute.) Verfügt man daher über 2 elliptische Polarisatoren, die durch eine Kopplung stets gekreuzt gehalten werden, d. h. sich gerade auslöschen, so wird nach Zwischenschaltung der Kristallplatte nur dann Dunkelheit herrschen, wenn die einfallende Ellipse identisch ist mit der Schwingungsform der einen Welle. Ein solcher Apparat wurde für mich hergestellt.

Es zeigte sich nun wirklich die theoretisch geforderte Drehung der Schwingungsellipsen gegen die Einfallsebene. Da ich in das Spektrometer noch ein primitives Photometer eingefügt hatte, konnte zugleich die Absorption der elliptischen Schwingung gemessen werden. Es ergab sich dabei kein einfacher Zusammenhang zwischen dieser pleochroitischen elliptischen Absorption und der Drehung der Schwingungsform. Während senkrecht zur Achse für alle Farben kein Pleochroismus stattfindet und die Drehung minimal ist (1°, wie bei den Abbeschen Prismen konstatiert wurde), ist beides geneigt und parallel zur Achse beträchtlich, und zwar liegen die Maxima des Pleochroismus für verschiedene Farben bei verschiedenen Einfallswinkeln (φ). So wird z. B. für Gelb nahe parallel der Achse ($\varphi = 0$) der eine Strahl ungeschwächt durchgelassen, der andere maximal absorbiert. Zugleich nimmt die Drehung der Schwingungsform (δ) für beide Wellen den für diese Farbe maximalen Wert $\delta =$ etwa 35° an. Für Grün dagegen liegt die maximale Absorption des einen Strahls bei dem Einfallswinkel $\varphi = 33°$; dabei nimmt δ den maximalen Wert $\delta = 42°$ an. Doch ist auch für Rot, wo kein stärkerer Pleochroismus herrscht, der Winkel δ von etwa derselben Größe.

Während beim Quarz die Elliptizität ($\varkappa$) rasch abnimmt, wenn der Strahl größere Winkel mit der Achse einschließt[1]) (z. B. ist für $\varphi = 8^1/_2{}^0$: $\varkappa = 0{,}17$), so äußert sich die ungeheure Aktivität des Cyanesters darin, daß die Elliptizität erst bei viel größeren Einfallswinkeln diesen Betrag annimmt. So ist z. B. $\varkappa = 0{,}18$ für Rot erst bei $\varphi = 35°$ erreicht; für Gelb bei $\varphi = 39°$; für Grün bei $\varphi = 43°$.

Da der Winkel δ bei den 2 Wellen von verschiedenem Vorzeichen ist, so sieht man, daß die Beobachtung der resultierenden Ellipse bei einfallendem linearen Licht, welche also die Superposition der beiden elliptischen Schwingungen ist, äußerst kompliziert zu verwerten wäre, wenn nicht vorher auf die beschriebene Weise einige der Unbekannten gewonnen werden könnten. Ferner bemerkt man überhaupt keine größeren Verschiedenheiten der Absorption für ein und dieselbe Farbe bei verschiedenen Einfallswinkeln, wenn man lineares Licht einfallen läßt. —

Sehr eigentümliche Verhältnisse bietet das reflektierte Licht, die sogenannten „Schillerfarben", welche fast an Metallglanz erinnern und deren Zirkularpolarisation kürzlich zur Sprache gebracht wurde[2]). Läßt man nämlich weißes Licht von einer sehr ausgedehnten Lichtquelle einfallen, so erhält man einzelne Farben (je nach der Temperatur und dem Einfallswinkel) glänzend, aber diffus reflektiert; doch kann man durch einen Glimmer und Analysator Auslöschung hervorrufen; ähnlich wie wenn man polarisiertes Licht an einer mattierten Metallfläche reflektieren läßt. Ich stellte zunächst schätzungsweise fest, daß parallel der optischen Achse das maximal reflektierte Licht von derselben Farbe ist wie das maximal „zirkular absorbierte" durchgehende Licht. Eine größere Abweichung der Elliptizität ($\varkappa$) von 1 bei dem reflektierten Licht zeigte sich, trotz der starken Variation der Farbe mit dem Einfallswinkel, erst, wenn man die Einfallswinkel durch Beobachtung in einer Flüssigkeit vergrößerte. Verwendet man aber, um exakte Messungen anzustellen, das engbegrenzte einfarbige Lichtbündel des Monochromaters, so bemerkt man, daß die reflektierte Intensität

1) Vgl. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, S. 347.
2) F. Giesel, diese Zeitschr. II, 192, 1910; O. Lehmann, diese Zeitschr. II, 575, 1910.

weit hinter der Erwartung zurückbleibt und, weil durch die diffuse Reflexion das Licht noch zerstreut wird, Messungen äußerst erschwert sind. Ich habe deswegen von dieser Untersuchung zunächst abgesehen.

Eine orientierende Beobachtung der Substanz unter dem Ultramikroskop, die mir Herr Prof. Zsigmondy in liebenswürdiger Weise gestattete, zeigte, daß die von mir optisch untersuchte Phase keineswegs homogen ist. Man sah ein Netzwerk von bewegten Fäden, zwischen denen eine ultramikroskopisch fast leere Flüssigkeit sich befand. Ähnliches hat Vorländer (loc. cit.) bei allen bisher bekannten zirkular-polarisierenden flüssigen Kristallschichten, auch bei sorgfältigster Klärung und Aufrichtung der Kristalle zwischen zwei Glasplatten, eine Trübung, eine feine Maserung gefunden. Ob diese klare Flüssigkeit die optischen Eigenschaften trägt und die Fäden nur die Trübung verursachen, und welche Rolle sie bei der Reflexion spielen, ist wohl noch nicht zu entscheiden. Nach Vorländers Meinung werden die optischen Eigenschaften wesentlich durch die zwischenliegende Flüssigkeit hervorgerufen.

Genaue Angaben der erhaltenen Resultate, welche diese vorläufige Mitteilung zu sehr vergrößern würden, sollen später erfolgen.

(Eingegangen 25. August 1910.)

Über die Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle aus Polarisationsmessungen.

Von W. v. Uljanin.

Einleitung.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle bestehen verschiedene Methoden, welche in den Händen der betreffenden Forscher im allgemeinen übereinstimmende Resultate geliefert haben. Insbesondere fand diese Frage von Drude[1]) in einer umfangreichen Arbeit eine zusammenfassende Behandlung. Nach eingehender Erörterung der Vor- und Nachteile aller existierender Methoden, wählt er für seine zahlreichen Konstantenbestimmungen als die genaueste die auf der Messung des relativen Amplitudenverhältnisses und der relativen Phasenverzögerung in der Nähe des Haupteinfallswinkels beruhende. Drude hat den schon früher bekannten Einfluß der geringsten Oberflächenschichten untersucht und auf die große Schwierigkeit hingewiesen, eine „normale" Oberfläche der Metallspiegel herzustellen.

Im Jahre 1907 erschien eine Abhandlung der Herren Laue und Martens[1]), in welcher sie aus den Messungen der Polarisation des von glühendem Platin unter verschiedenen Winkeln emittierten Lichts die optischen Konstanten dieses Metalls zu bestimmen versuchten. Auf einige Stellen dieser Abhandlung werde ich am Schlusse zurückkommen. Da ich[2]) vor vielen Jahren, zu anderem Zwecke, die Polarisation der von Platin schief emittierten Strahlen untersuchte und ähnliche Berechnungen anstellte, hatte ich Grund, die Brauchbarkeit der Methode zu bezweifeln, da, wie wir später genauer sehen werden, eine verhältnismäßig große Änderung der optischen Konstanten eine nur geringe Änderung der Polarisation hervorruft. Nun habe ich mich überzeugt, daß, vorerst, wenigstens im sichtbaren Spektralgebiete, eine brauchbare Konstantenbestimmung aus Polarisationsmessungen möglich ist. Es liegt aber nahe, zu diesem Zwecke, nicht, wie es die Herren Laue und Martens taten, die Polarisation des von den Metallen emittierten, sondern des von ihnen reflektierten Lichtes zu verwenden. Die Gründe dafür sind die folgenden: 1. Bis zur Emission von sichtbaren Strahlen geglüht werden, ohne sich durch Oxydation zu verändern, können nur sehr wenige Metalle, während für Reflexionsmessungen alle Metalle verwendet werden können; 2. die Untersuchung kann sich bei Verwendung verschiedener Strahlungsquellen und Strahlenfilter auf beliebige Spektrabezirke erstrecken. Bei Verwendung eines Bolometers oder Thermosäule mit passendem Polarisator läßt sich die Methode auch auf lange Wellen, eventuell sogar auf Reststrahlen ausdehnen; 3. die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Temperatur läßt sich in bedeutend weiteren Grenzen untersuchen.

Theorie.

Analog den Formeln von Laue und Martens für die Polarisation des emittierten Lichtes soll im folgenden die Abhängigkeit der Polarisation des reflektierten Lichtes von den optischen Konstanten abgeleitet werden. Das Verhältnis des Reflexionsvermögens eines Metalls für senkrecht bezw. parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht ist:

1) Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890.

1) Laue u. Martens, diese Zeitschr. **8**, 853, 1907 auch Verh. d. Phys. Ges. **9**, 522, 1907.
2) Uljanin, Wied. Ann. **62**, 528, 1897.

$$R = \frac{R_s}{R_p} = \left.\begin{aligned} &\frac{\cos^2(\varphi-\chi)}{\cos^2(\varphi+\chi)} \\ &= \frac{\cos(\varphi-\chi_1)\cos(\varphi-\chi_2)}{\cos(\varphi+\chi_1)\cos(\varphi+\chi_2)} \\ &= \frac{(1+\operatorname{tg}\varphi\operatorname{tg}\chi_1)(1+\operatorname{tg}\varphi\operatorname{tg}\chi_2)}{(1-\operatorname{tg}\varphi\operatorname{tg}\chi_1)(1-\operatorname{tg}\varphi\operatorname{tg}\chi_2)}, \end{aligned}\right\} \quad (I)$$

wo

$$\sin\chi_1 = \frac{\sin\varphi}{n-ig}, \quad \sin\chi_2 = \frac{\sin\varphi}{n+ig}$$

die konjugierten komplexen Brechungswinkel sind. Die optischen Konstanten des Metalls sind: n der Brechungsexponent und g[1]) der Extinktionskoeffizient.

Daraus wird

$$\operatorname{tg}\chi_1 = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{(n-ig)^2-\sin^2\varphi}} = \frac{\sin\varphi}{M}$$

$$\operatorname{tg}\chi_2 = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{(n+ig)^2-\sin^2\varphi}} = \frac{\sin\varphi}{N}.$$

Diese Werte eingesetzt in (I) ergibt

$$R = \frac{MN+\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2\varphi+(M+N)\operatorname{tg}\varphi\sin\varphi}{MN+\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2\varphi-(M+N)\operatorname{tg}\varphi\sin\varphi},$$

darin ist

$$MN = \sqrt{(g^2+n^2)^2+2(g^2+n^2)\sin^2\varphi+\sin^4\varphi}$$
$$M+N = \sqrt{2(MN-(g^2-n^2)-\sin^2\varphi)}.$$

Vollständig zulässig ist folgende Annäherung, welche das Produkt MN um etwa $^1/_{20}$ Proz. verkleinert, was auf den Wert von R keinen merklichen Einfluß ausübt.

$$MN = g^2+n^2+\frac{g^2-n^2}{g^2+n^2}\sin^2\varphi.$$

Dadurch wird

$$M+N = 2n\sqrt{1-\frac{\sin^2\varphi}{g^2+n^2}}.$$

Als gröbere Annäherung kann man endlich

$$M+N = 2n$$

setzen, was den Wert von R unter Umständen bis auf 2 Proz. vergrößern wird.

Dadurch wird die angenäherte Formel erhalten

$$R = \frac{\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2\varphi+g^2+n^2+\frac{g^2-n^2}{g^2+n^2}\sin^2\varphi+2n\operatorname{tg}\varphi\sin\varphi}{\operatorname{tg}^2\varphi\sin^2\varphi+g^2+n^2+\frac{g^2-n^2}{g^2+n^2}\sin^2\varphi-2n\operatorname{tg}\varphi\sin\varphi}.$$

Zu allen folgenden Rechnungen wurde durchweg diese angenäherte Formel benutzt. Zur Konstantenberechnung aus genaueren Beobachtungen, besonders bei Verwendung guter „normaler" Metalloberflächen, ist natürlich die zweite, gröbere Annäherung zu verwerfen.

1) Bei Drude sowie bei Laue und Martens durch nk bezeichnet.

Versuchsanordnung und Beobachtungen.

Es wurden drei Metalle untersucht, Quecksilber, Nickel und Aluminium. Die Versuchsanordnung war folgende. Ein in halbe Grade geteilter Kreis von 18,5 cm Durchmesser war vertikal in ein Stativ befestigt. Dieser Kreis trug zwei um seine horizontale Achse drehbare Arme mit Indexen. An dem einen Arme waren der Reihe nach von außen nach innen befestigt: eine Nernstsche Lampe, eine Milchglasplatte, ein Diaphragma von 8 mm Durchmesser und eine Linse, an dem anderen Arme eine ebensolche Linse und ein Martenssches Polarisationsphotometer[1]), dessen Eintrittsöffnung mit einem farbigen Glase bedeckt war. Die reflektierende Metalloberfläche wurde genau parallel dem horizontalen Durchmesser des Kreises aufgestellt, bei den festen Metallplatten mittels der Stellschrauben des sie tragenden Tischchens. Um beim Quecksilber eine ruhige Oberfläche zu bekommen, wurde der dasselbe enthaltende aus Glasplatten zusammengekittete Trog auf ein an drei dünnen Stahldrähten von der Decke herabhängendes Brettchen aufgestellt.

Die festen Metalle wurden, nach dem Schleifen auf einer ebenen Eisenplatte, sorgfältig poliert, zum Schlusse mit dem feinsten Englisch-Rot. Auf Erreichung einer „normalen" Oberfläche wurde keine Sorge verwendet, da dies mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, und der Zweck der vorliegenden Untersuchung mehr darin bestand, die Brauchbarkeit der Methode nachzuweisen, als normale Werte für die optischen Konstanten der untersuchten Metalle zu liefern. Die reflektierenden Oberflächen waren 20 cm lang und 5 cm breit. Man kann aber nötigenfalls mit bedeutend kleineren Oberflächen auskommen, wenn man den Strahl passend diaphragmiert. Zunächst wurden die beiden drehbaren Arme auf denselben Kreisdurchmesser eingestellt und das vom durchleuchteten Milchglas ausgehende Licht, ohne Reflexion, auf seinen Polarisationszustand untersucht. Die Einstellung des Analysators geschah in den vier Quadranten, und das Mittel aus zwölf Einstellungen ergab genau 45°, ein Beweis, daß, unter Voraussetzung einer richtigen Justierung im Photometer des Analysators in Beziehung zum Biprisma, das vom Milchglas ausgehende Licht vollständig unpolarisiert ist. Dann gibt die direkte Ablesung α der Analysatorstellung am Teilkreis (für $\alpha < 45^0$) das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten des reflektierten Lichts

$$R = \frac{R_s}{R_p} = \operatorname{cotg}^2\alpha.$$

1) Martens, diese Zeitschr. 1, 299, 1900.

Die Messungen geschahen mit rotem, gelbem und blauem Lichte, indem entsprechende farbige Gläser die Eintrittsöffnung des Photometers verdeckten. Bei jedem Einfallswinkel wurde der Analysator zweimal durch alle vier Quadranten gedreht, also im ganzen acht Einstellungen gemacht. Diese acht Einstellungen des Analysators wichen untereinander ab bei gelbem Lichte gewöhnlich nicht um mehr als $0{,}3^0$. Bei blauem und besonders rotem Lichte war die Einstellung nicht so genau, die Abweichung erreichte bisweilen 1^0 bis $1{,}2^0$. Die Messungen geschahen für Einfallswinkel von 50^0 bis 85^0, weil in diesem Gebiete die Polarisation am charakteristischsten ist, d. h. am meisten von den Konstanten g und n abhängt. Mit Quecksilber wurden zwei, mit Nickel und Aluminium je drei solche Versuchsreihen gemacht. Die Resultate der einzelnen Reihen in extenso mitzuteilen, ist überflüssig, ich bemerke nur, daß die beiden Reihen für Quecksilber bedeutend besser miteinander übereinstimmen, als die Reihen für die festen Metalle.

Besonders am Aluminium läßt sich der starke Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit erkennen. Die II. Versuchsreihe an diesem Material ergab für alle drei Farben bedeutend kleinere Werte als die I. Reihe; sie wurde eine Woche später erhalten, ohne daß die Platte abgerieben wurde, da sich keine Veränderung der Oberfläche erkennen ließ. Vor der dritten Versuchsreihe (etwa zwei Wochen später) wurde die Aluminiumplatte mit Englischrot leicht aufpoliert, da sich jetzt ein dünner, aber deutlich sichtbarer weißer Hauch gebildet hatte. Die Werte wurden jetzt wieder bedeutend größer, ohne jedoch die der I. Reihe zu erreichen.

Berechnung.

Trotz dieser Unterschiede in den absoluten Größen der Polarisation bei den einzelnen Reihen, verlaufen die Kurven, welche sie vorstellen, doch vollständig ähnlich. Ich dachte deshalb zur Berechnung der Konstanten das arithmetische Mittel aus allen Reihen für jedes Metall nehmen zu dürfen. Um aus den Beobachtungsresultaten die Werte der Konstanten g und n zu bestimmen, verfuhr ich ähnlich, wie die Herren Laue und Martens bei ihren Emissionsversuchen. Ich berechnete die Werte von R für ein bestimmtes Wertpaar der Konstanten g und n und verglich sie mit den Beobachtungen. Aber anstatt graphisch von verschiedenen willkürlich gewählten Wertpaaren n und g das zu den Beobachtungen am besten passende auszuwählen, suchte ich systematischer vorzugehen.

Zunächst wurden als erste Näherungswerte folgende von Drude[1]) gegebenen Metallkonstanten

1) Drude, l. c.

I. Quecksilber.

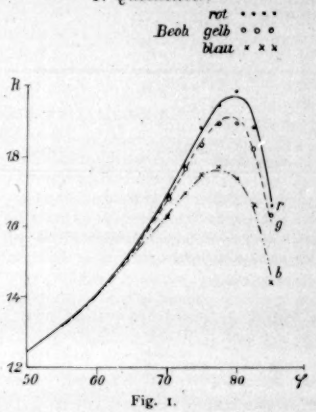


Fig. 1.

genommen und aus ihnen R für alle bei den Beobachtungen benutzten Einfallswinkel berechnet.

	Hg gelb	*Ni* rot	*Al* rot
g =	4,96	3,55	5,44
n =	1,73	1,89	1,62

II Nickel.

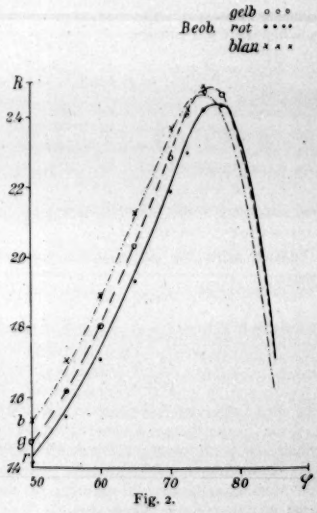


Fig. 2.

Die so berechnete Reihe von R wurde mit den beobachteten Werten für jede Farbe ver-

glichen und die Differenzen gebildet. Diese Differenzen wurden benutzt, um mittels kleinster Quadrate Korrektionen für g und n zu berechnen, welche natürlich für die verschiedenen Farben verschieden ausfallen. Auf diese Weise werden Wertpaare g und n für jede Farbe erhalten, welche besser zu den Beobachtungen passende Reihen von R liefern als die ursprünglichen. Eine einmalige derartige Annäherung ist nicht immer genügend, dann muß aus den neuen Differenzen eine zweite Korrektion und manchmal sogar eine dritte berechnet werden. Folgende Tabellen enthalten die Resultate dieser Rechnungen mit Angabe der Anzahl der jedesmal ausgeführten Annäherungen. Zur größeren Anschaulichkeit sind die Resultate auch graphisch dargestellt, die berechneten Werte als Kurven gezogen, die beobachteten als Punkte eingetragen.

1. Quecksilber.

φ	Rot, I. Annäherung $g=4{,}99$ $n=1{,}75$			Gelb, II. Annäherung $g=4{,}81$ $n=1{,}61$			Blau, II. Annäherung $g=4{,}22$ $n=1{,}24$		
	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz
50°	1,245	1,252	+ 0,007	1,244	1,245	+ 0,001	1,246	1,237	— 0,009
55	1,318	1,306	— 0,012	1,316	1,317	+ 0,001	1,315	1,311	— 0,004
60	1,411	1,408	— 0,003	1,407	1,415	+ 0,008	1,402	1,394	— 0,008
65	1,531	1,528	— 0,003	1,524	1,526	+ 0,002	1,507	1,507	0
70	1,687	1,679	— 0,008	1,672	1,675	+ 0,003	1,628	1,625	— 0,003
72,5	1,777	1,770	— 0,007	1,752	1,766	+ 0,004	1,686	1,694	+ 0,008
75	1,867	1,879	+ 0,012	1,835	1,828	— 0,007	1,738	1,747	+ 0,009
77,5	1,942	1,941	— 0,001	1,896	1,888	— 0,008	1,758	1,770	+ 0,012
80	1,968	1,983	+ 0,015	1,907	1,889	— 0,018	1,757	1,735	— 0,002
82,5	1,891	1,882	— 0,009	1,824	1,821	— 0,003	1,641	1,658	+ 0,017
85	1,672	1,662	— 0,010	1,615	1,633	+ 0,018	1,464	1,439	— 0,025

2. Nickel.

φ	Rot, I. Annäherung $g=3{,}68$ $n=1{,}73$			Gelb, I. Annäherung $g=3{,}46$ $n=1{,}67$			Blau, I. Annäherung $g=3{,}12$ $n=1{,}50$		
	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz
50°	1,434	1,412	— 0,022	1,472	1,475	+ 0,003	1,524	1,533	+ 0,009
55	1,569	1,543	— 0,026	1,618	1,618	0	1,683	1,707	+ 0,024
60	1,740	1,707	— 0,033	1,803	1,804	+ 0,001	1,881	1,889	+ 0,008
65	1,957	1,933	— 0,024	2,033	2,034	+ 0,001	2,115	2,128	+ 0,013
70	2,210	2,188	— 0,022	2,290	2,283	— 0,007	2,350	2,372	+ 0,022
72,5	2,331	2,296	— 0,035	2,405	2,407	+ 0,002	2,435	2,420	— 0,015
75	2,419	2,420	+ 0,001	2,477	2,473	— 0,004	2,465	2,489	+ 0,024
77,5	2,437	2,437	0	2,467	2,467	0	2,407	2,427	+ 0,020
80	2,337	2,336	— 0,001	2,336	2,329	— 0,007	2,239	2,267	+ 0,028
82,5	2,094	2,059	— 0,035	2,072	2,074	+ 0,002	1,962	1,954	— 0,008
85	1,736	1,690	— 0,046	1,712	1,685	— 0,026	1,632	1,622	— 0,010

3. Aluminium.

φ	Rot, II. Annäherung $g=4{,}49$ $n=1{,}48$			Gelb, II. Annäherung $g=4{,}00$ $n=1{,}22$			Blau, III. Annäherung $g=3{,}77$ $n=1{,}01$		
	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz	ber.	beob.	Differenz
50°	1,258	1,222	— 0,036	1,268	1,232	— 0,036	1,251	1,225	— 0,026
55	1,333	1,292	— 0,041	1,344	1,312	— 0,032	1,319	1,299	— 0,020
60	1,427	1,424	— 0,003	1,437	1,405	— 0,032	1,400	1,384	— 0,016
65	1,547	1,525	— 0,022	1,550	1,528	— 0,022	1,497	1,485	— 0,012
70	1,691	1,693	+ 0,002	1,676	1,670	— 0,006	1,598	1,580	— 0,018
72,5	1,768	1,784	+ 0,016	1,735	1,736	+ 0,001	1,641	1,639	— 0,002
75	1,838	1,860	+ 0,022	1,780	1,797	+ 0,017	1,670	1,677	+ 0,007
77,5	1,883	1,899	+ 0,016	1,795	1,814	+ 0,019	1,671	1,692	+ 0,021
80	1,874	1,884	+ 0,010	1,757	1,785	+ 0,028	1,628	1,634	+ 0,006
82,5	1,773	1,773	0	1,646	1,650	+ 0,004	1,529	1,526	— 0,003
85	1,565	1,524	— 0,041	1,461	1,443	— 0,018	1,376	1,336	— 0,040

Ich wiederhole, daß infolge der unbestimmten und sogar veränderlichen Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Metalle, welche manchmal große Unterschiede zwischen den einzelnen Be-

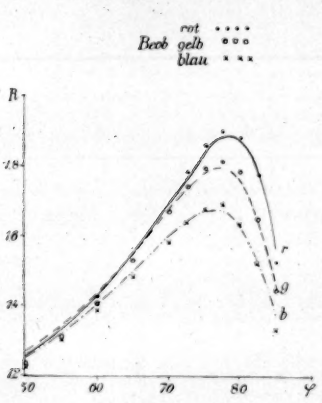


Fig. 3.

obachtungsreihen verursachte, die berechneten Konstanten (mit etwaiger Ausnahme derjenigen für Quecksilber) keinen Anspruch machen können, die normalen Werte darzustellen. Der Charakter der Dispersion in dem untersuchten Gebiete tritt aber sehr deutlich hervor.

Schluß.

Daß die auf Polarisationsmessungen beruhenden Methoden der Konstantenbestimmung prinzipiell keine große Genauigkeit zulassen, ergibt sich zunächst für Emissionsmessungen direkt aus der Betrachtung der von den Herren Laue und Martens berechneten Kurven[1]). Die strichpunktierte Kurve, welche im allgemeinen nahe an der gezogenen verläuft und dieselbe bei 75° schneidet, entspricht einer Verkleinerung des Brechungsexponenten um mehr als 17 Proz. Eine gleichzeitige Änderung des Extinktionskoeffizienten g im gleichen Sinne macht unter Umständen die Änderung der Polarisation noch geringer. Die die prozentische Änderung des Intensitätsverhältnisses E der emittierten oder R der reflektierten Komponenten als Funktion der prozentischen Änderung von g und n darstellenden Formeln sind zur Diskussion ungeeignet, da sie stark vom Einfallswinkel abhängen. Aber die in folgender Tabelle enthaltenen Beispiele werden zur Klärung der Frage genügen. Die Werte der Tabelle sind berechnet für die Konstanten von Platin $g = 4{,}475$ $n = 2{,}925$, für welche die ausgezogene Kurve der Herren Laue und Martens gilt. Es bedeuten ΔE, ΔR, Δg, Δn die prozentischen Änderungen des Intensitätsverhältnisses der emittierten und reflektierten Komponenten, des Extinktionskoeffizienten und des Brechungsexponenten.

Δg	Δn	$\varphi =$	40°	50°	60°	70°	80°	85°
0	− 17,1[1])	$\Delta E =$	− 0,71	− 0,97	− 1,04	− 0,87	+ 0,91	+ 3,81
+ 10	+ 10	$\Delta E =$	− 0,90	− 1,65	− 2,72	− 5,22	− 10,00	− 14,36
		$\Delta R =$	− 2,13	− 3,45	− 5,12	− 6,27	+ 0,68	+ 6,52
+ 10	+ 20	$\Delta E =$	− 0,58	− 1,09	− 2,11	− 4,72	− 10,53	− 16,59
		$\Delta R =$	− 1,23	− 1,88	− 2,36	− 0,90	+ 11,81	+ 15,62
+ 5	+ 30	$\Delta E =$	+ 0,58	+ 0,59	+ 0,16	− 1,30	− 6,34	− 12,75

Daraus sehen wir deutlich, wie wenig die Polarisation beeinflußt wird durch verhältnismäßig ganz bedeutende Änderung von n und g.

Trotzdem glaube ich, daß die von mir versuchte Methode, obgleich sie an Genauigkeit anderen nachstehen wird, doch in manchen Fällen von Nutzen sein kann. Ich glaube, daß sie sich eher als andere Methoden für ultrarote Strahlen anpassen läßt in Verbindung mit einem Polarisator für solche Strahlen. Außer dem von mir früher benutzten Glimmerplattenpolarisator[2]) habe ich[3]) die Möglichkeit gezeigt, einen dem Foucaultschen Prisma ähnlichen Polarisator aus kristallinischem Schwefel herzustellen.

Zum Schlusse möchte ich mir noch eine Bemerkung zu einer Stelle in der Abhandlung der Herren Laue und Martens erlauben. In der Einleitung sagen sie, ich hätte bei meinen früheren Messungen der von Platin emittierten ultraroten Strahlen zu geringe Polarisation gemessen, und kurz darauf bezeichnen sie meine damaligen Beobachtungen als falsch. Es wäre vielleicht vorsichtiger gewesen, anstatt Beobachtungen als „falsch" oder „richtig" zu bezeichnen, von deren größeren oder geringeren Genaugkeit zu sprechen. Es ist selbstverständlich, daß bolometrische Polarisationsmessungen weit im Ultraroten mit einem Glimmerplattenpolarisator als Analysator bei spektraler Zerlegung mittels Fluoritprisma nicht die Genauigkeit erreichen, welche optische Mes-

1) Entspricht der strichpunktierten Kurve der Herren Laue und Martens.
2) Uljanin, l. c.
3) Uljanin, Verh. d. Phys. Ges. 1896.

1) Laue u. Martens, l. c.

sungen im sichtbaren Gebiete mit einem modernen Polarisationsphotometer gestatten. Für den Zweck meiner damaligen Untersuchung war aber diese Genauigkeit genügend. Diese kategorische Behauptung der Herren Laue und Martens beruht nicht etwa auf experimentellen Resultaten, denn niemand hat nach mir die Polarisation der von Platin emittierten 3 μ-Strahlen gemessen, sondern lediglich auf der Überlegung, daß für 3 μ die Konstanten des Platins bedeutend größer sind, als die von mir zur Berechnung benutzten Drudeschen Konstanten für rotes Licht. Mit der Kenntnis der optischen Konstanten der Metalle für 3 μ steht es aber bis jetzt noch ziemlich mißlich. Zur Zeit meiner Untersuchung waren sie überhaupt nicht bekannt. Jetzt ist man genötigt, den Brechungsexponenten des Platins für ultrarote Strahlen aus den von Hagen und Rubens[1]) bestimmten Reflexions- und Extinktionskoeffizienten zu berechnen. Wie unsicher eine solche Berechnung ist, hat schon Drude[2]) sowie auch Hagen und Rubens gezeigt. Nicht nur im ultravioletten Gebiete, sondern auch im ultraroten ergibt eine solche Berechnung mehrere imaginäre Brechungsexponenten, was auf zu großen Extinktions- oder zu kleinen Reflexionskoeffizienten hindeutet.

Im Anschluß hieran muß ich noch auf einen kleinen Rechenfehler aufmerksam machen, der den von den Herren Laue und Martens auf diese Weise berechneten Brechungsexponenten des Platins für 0,65 und 0,6 μ anhaftet. Für diese Wellenlängen ergeben sich aus den Wertpaaren $g = 4{,}51$ und 4,16 und $R = 66{,}5$ und 64,2 Proz. die Brechungsexponenten $n = 3{,}14$ und 2,93, und nicht, wie es dort heißt, 2,8 und 2,6.

1) Hagen u. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 453, 1902; **11**, 881, 1903.
2) Drude, l. c., S. 505.

Kasan, August 1910.

(Eingegangen 15. August 1910.)

Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769 Å.-E.

(Longitudinal and Transversal Zeeman Effects in Mercury Lines 5461 and 5769.)

Von H. Nagaoka.

Bekanntlich sind die grüne und die gelbe Quecksilberlinie von den Wellenlängen 5461 bezw. 5769 Å.-E. von zahlreichen Trabanten begleitet. Bringt man die Lichtquelle in ein Magnetfeld und beobachtet sie transversal zur Richtung der magnetischen Kraft, so wird die Hauptlinie in ein Nonett zerlegt. In diesem sind die grünen Linien in gleichen Zwischenräumen verteilt, während die gelben Linien in drei Gruppen von je drei Linien angeordnet sind, wie weiter unten erklärt werden soll. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, ausfindig zu machen, ob die Trennung der Komponenten der Feldstärke proportional ist, oder einem anderen Gesetze folgt; ob die Änderung der Schwingungszahl bei Beobachtung quer zu den magnetischen Kraftlinien der in longitudinaler Richtung beobachteten gleich, oder von ihr verschieden ist; ferner, ob bei diesen Quecksilberlinien das Rungesche Gesetz[1]) erfüllt wird, oder ob die Trabanten, welche die Linien begleiten, etwelchen Einfluß auf den aus diesen Nonetts abgeleiteten Wert von $\frac{e}{m}$ haben.

Die Änderung der Wellenlänge infolge der Magnetisierung maß ich mittels eines Stufengitters, dessen Auflösungsvermögen für $\lambda = 0{,}5\,430\,000$ betrug. Ich verwandte besondere Sorgfalt darauf, die Temperatur des Stufengitters während der Messung konstant zu halten. Die Brechungsindizes der Glasplatten, aus denen das Stufengitter zusammengesetzt war, bestimmte ich nochmals mit Hilfe eines Spektrometers mit einem Prisma, das aus einem Teile derselben Platte gefertigt worden war. Es lagen geringe Abweichungen von den Werten vor, welche die Fabrikanten geliefert hatten.

Um hinreichend starke und gleichförmige Felder zu erhalten, versah ich einen Halbringmagnet nach Du Bois mit einem 9,5 cm starken Kern mit konischen Polschuhen, die eine enge Durchbohrung in Richtung der Achse hatten. Um den longitudinalen Effekt zu messen, stutzte ich das Ende des Kegels, der einen Winkel von etwa 115° bildete, dort, wo der Durchmesser 2,0 cm betrug, und setzte daran einen anderen Kegel mit einem Scheitelwinkel von 80°, dessen Durchmesser bis auf 7 mm abnahm. Der Luftraum zwischen den Kegeln betrug 5 mm. Die vorstehende Anordnung gestaltete das Feld gleichförmiger, als es bei Verwendung von Polschuhen war, die die höchste magnetische Kraft lieferten. Bei Anwendung einer kreisrunden Bohrung von 4 mm Durchmesser war das Feld im Luftraum nicht gleichförmig; die aufgelöste grüne Quecksilberlinie oder die zerlegten D-Linien des Natriums erschienen dann leicht gekrümmt, ein Zeichen dafür, daß das Feld in der Achse der Kegel merklich schwächer war. Ich schnitt deshalb in die Polschuhe an Stelle einer kreisrunden Boh-

1) Runge, diese Zeitschr. **8**, 232, 1907.

rung einen 4 mm langen und 0,5 mm breiten Schlitz ein. Ein derartig kleiner Einschnitt störte die Gleichförmigkeit des Feldes zwischen den Polschuhen nicht, so daß weder mit einer kleinen Prüfspule, noch an dem Aussehen der zerlegten Linien eine Heterogenität wahrgenommen werden kann. Das Vakuumrohr wurde parallel zum Spalt angeordnet, und ihr durch diesen hindurchgegangenes Licht mittels einer Linse parallel gemacht. Durch Einschalten eines Fresnelschen Biprismas in den Strahlengang wurden das rechtsläufig und das linksläufig zirkular polarisierte Licht zu linear polarisiertem mit zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen gemacht, so daß das Licht mittels eines Nicols oder eines Wollastonschen Prismas analysiert werden konnte. Für okulare Messungen erwies sich das letztere als zweckmäßiger. Zur Messung des transversalen Effektes benutzte ich Polschuhe, die durchweg einen Scheitelwinkel von 80° hatten und ohne Schlitz waren. Ihr Durchmesser an den Enden betrug 7 mm, und sie waren durch einen Luftschlitz von 5 mm voneinander getrennt.

Bei den meisten Messungen, die bisher seitens verschiedener Physiker angestellt worden sind, wurde die Feldstärke allgemein im Zusammenhange mit der durch den Elektromagnet gehenden Stromstärke geeicht und hernach indirekt einfach durch Beobachtung des Magnetisierungsstroms ermittelt. Bei dem Elektromagnet, den ich benutzt habe, stellte es sich heraus, daß das genannte Verfahren verschiedenen Abweichungen ausgesetzt ist, und es erwies sich, um bei den optischen Messungen denselben Grad von Genauigkeit zu erhalten, als notwendig, die Feldstärke direkt, unabhängig vom Magnetisierungsstrome, zu messen. Zu diesem Zwecke brachte ich ein 60 cm langes und 8 cm breites Brett horizontal etwa 10 cm unterhalb der Polschuhe im rechten Winkel gegen die Feldrichtung an. Das Brett war mit einer V-Schiene versehen, die als Führung für einen schnell beweglichen Halter diente. An diesem war eine Prüfspule befestigt. Die Spule war auf eine winzige Elfenbeinrolle von 2 mm Länge und 3,5 mm Stärke mit einem dünnen Kupferdraht in zwei Lagen gewickelt und enthielt 40 Windungen. Sie wurde in den Stromkreis eines empfindlichen D'Arsonval-Galvanometers eingeschaltet, dessen Ausschläge bei plötzlichem Ein- und Ausrücken der Spule zwischen die Polschuhe beobachtet wurden. Die Konstante der Spule wurde mit Hilfe einer anderen Spule von bekannten geometrischen Dimensionen geeicht, in der ein Strom von bekannter Stärke erregt und unterbrochen wurde. Der Strom wurde mittels einer Kelvinschen Stromwage gemessen. Die Prüfspule wurde auch durch Vergleichung der Ausschläge in verschiedenen Feldern geeicht, die ihrerseits durch die Widerstandsänderung einer Wismutspirale nach Anbringung der Temperaturkorrektion gemessen wurde[1]). Der Unterschied zwischen den nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werten der Konstanten war im allgemeinen kleiner als 1 v. H. Die Feldstärke wurde bei jedem Versuch gemessen, so daß jeder etwa aus der Hysteresis des Elektromagnets sich ergebender Fehler praktisch als ausgeschlossen betrachtet werden kann.

Die Hauptlinie wie auch die Trabanten der grünen Linie 5461 Å.-E. erfahren unter der Wirkung der magnetischen Kraft eine komplizierte Zerlegung. Mit zunehmender Feldstärke wird aber die Hauptlinie in neun dicht zusammengedrängte Komponenten zerlegt, und die Trabanten verwischen sich allmählich, so daß sich, wenn das Nonett deutlich zu beobachten ist, nur einige wenige der zahlreichen Trabanten aufspüren lassen. Die Untersuchung des Zeemaneffekts an den Trabanten kann man nur mit einem Instrument unternehmen, das viel leistungsfähiger ist als das hier benutzte. Die Untersuchung der Hauptlinien läßt sich jedoch bewirken, wenn die Feldstärke mehr als 6000 Gauß beträgt. Beobachtet man die Linien transversal zur magnetischen Kraft, so bilden die drei Linien in der Mitte eine Gruppe von nahezu gleicher Intensität, während in den beiden übrigen, aus je drei Linien bestehenden Gruppen zu beiden Seiten der Mittelgruppe die Linien an Intensität abnehmen, je weiter wir nach außen fortschreiten. Bei Beobachtung der Linie in longitudinaler Richtung verschwindet die mittlere Gruppe. Wir können somit die Linien im Nonett passend mit

$$0\,(p),\ \pm 1\,(p),\ \pm 2\,(s),\ \pm 3\,(s),\ \pm 4\,(s)$$

bezeichnen, wo (p) angibt, daß die elektrische Kraft der Lichtwelle parallel zum Magnetfelde gerichtet ist, und (s), daß sie auf diesem senkrecht steht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Beobachtungsergebnisse. H ist in Gauß ausgedrückt und $\delta\lambda$ in Milli-Ångström-Einheiten. Die entsprechenden Werte von $\frac{e}{m}$ sind auf Grund des Rungeschen Gesetzes abgeleitet, daß die Differenz der Änderungen der Schwingungszahl beim transversalen Effekt an der Quecksilberlinie 5461 Å.-E. durch

$$0,\ \pm\frac{1}{2}a,\ \pm\frac{2}{2}a,\ \pm\frac{3}{2}a,\ \pm\frac{4}{2}a$$

dargestellt werden können, wo

$$a = \frac{eH}{4\pi mc}$$

1) Henderson, Wied. Ann. **53**, 912, 1894.

ist, und wo e, m, c die übliche Bedeutung haben. Beim longitudinalen Effekt brauchen wir nur die mittlere Gruppe fortzulassen.

Longitudinaler Effekt an der Linie 5461 Å.-E.

H	$\delta\lambda$ der Linie			$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$ abgeleitet auf Grund von		
	$(+2)$	$(+3)$	$(+4)$	$(+2)$	$(+3)$	$(+4)$
5940	91	139	185	1,93	1,77	1,91
7800	118	177	227	1,91	1,72	1,84
8780	128	194	255	1,85	1,68	1,83
9920	150	227	297	1,91	1,74	1,89
11750	173	259	342	1,86	1,67	1,84
13800	204	303	404	1,88	1,67	1,85
15700	230	341	460	1,86	1,65	1,85
17000	257	376	510	1,92	1,70	1,89
			Mittel:	1,888	1,697	1,862

Transversaler Effekt an der Linie 5461 Å.-E.

H	$\delta\lambda$ der Linie				$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$ abgeleitet auf Grund von			
	$(+1)$	$(+2)$	$(+3)$	$+4)$	$(+1)$	$(+2)$	$(+3)$	$(+4)$
6590	46,2	96,6	146	195	1,77	1,83	1,68	1,87
8560	62	131,5	197	264	1,83	1,93	1,73	1,94
9330	70	139	205	—	1,91	1,90	1,67	—
11180	83	164	254	343	1,87	1,86	1,72	1,94
12400	87	172	268	343	1,76	1,76	1,64	1,75
14060	103	205	311	411	1,85	1,85	1,67	1,84
15600	112	225	—	—	1,82	1,82	—	—
16900	120	248	377	509	1,79	1,86	1,69	1,90
18400	136	283	419	—	1,79	1,85	1,66	—
				Mittel:	1,800	1,832	1,662	1,825

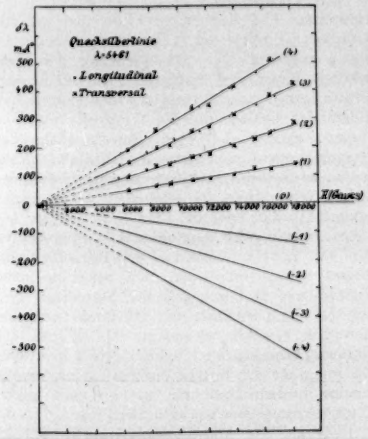


Fig. 1.

Der Betrag der Trennung der Linien ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Mittelwert von $\frac{e}{m}$ ist durch Ermittelung von $\frac{\Sigma\delta\lambda}{\Sigma H}$ bestimmt worden. Aus der Figur geht hervor, daß die Änderung der Schwingungszahl zur magnetischen Feldstärke in linearer Beziehung steht. Infolge der Schwierigkeit, die Linien in schwachen Feldern zu messen, ist es nicht klar ersichtlich, ob die vorstehende Beziehung in allen Feldern erfüllt ist, oder nicht. Bei Tripletts besteht für gewöhnlich ein Unterschied zwischen dem longitudinalen und dem transversalen Effekt. Es ist jedoch bei dem vorliegenden Versuche unmöglich, diesen Punkt streng zu entscheiden, aber der auf Grund der beiden Effekte abgeleitete Wert für $\frac{e}{m}$ scheint zu zeigen, daß dies auch bei der grünen Quecksilberlinie der Fall ist.

Aus den vorstehenden Tabellen ersehen wir, daß die Trennung der Linien beim longitudinalen Effekt ein wenig größer ist als beim transversalen; ferner ist die Trennung bei $(+3)$ etwas kleiner, so daß die Abstände zwischen den Komponenten der Nonetts nicht gleich groß sind. Die Unstimmigkeit dürfte wahrscheinlich von dem Vorhandensein von Trabanten herrühren. Das Mittel aus sämtlichen aus dem Nonett der Quecksilberlinie 5461 Å.-E. abgeleiteten Werten von $\frac{e}{m}$ ist $1{,}798\cdot 10^7$ und steht in enger Übereinstimmung mit neueren Bestimmungen derselben Größe mit Hilfe des Zeemaneffektes an Tripletts verschiedener Elemente oder mit Hilfe der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung von Kathodenstrahlen oder Becquerelstrahlen. Die vorliegenden Versuche beweisen also, daß man mit Linien, die komplizierte Zerlegungen zeigen, dieselbe Konstante erhalten kann.

Die Quecksilberlinie 5769 Å.-E. ist von Trabanten begleitet. Bringt man sie in ein Magnetfeld, so wird die Hauptlinie in schwachen Feldern in ein Triplett zerlegt; die Komponenten nehmen aber mit stärker werdendem Felde an Breite zu. Unter Auffassung der Linie als eines Tripletts führte ich die folgenden Messungen von $\delta\lambda$ aus und leitete daraus die zugehörigen Werte für $\frac{e}{m}$ ab.

Die Änderungen der Schwingungszahl beim longitudinalen und beim transversalen Effekt sind bei dieser Linie einander gleich.

Aus den Untersuchungen von Lohmann[1]),

1) Lohmann, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 1, 1908.

Longitudinaler Effekt an der Linie 5769 Å.-E.			Transversaler Effekt an der Linie 5769 Å.-E.		
H	$\delta\lambda$	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$	H	$\delta\lambda$	$\frac{e}{m}\cdot 10^{-7}$
3250	60	2,07	3340	62	2,12
5310	99	2,11	4680	84	2,08
7130	125	1,99	5900	107	2,06
7420	130	1,98	8100	145	2,03
7860	150	2,15	9450	170	2,04
8840	159	2,01	9620	178	2,12
10580	194	2,07	10650	193	2,05
15560	286	2,08	11900	221	2,11
18000	333	2,08	13880	256	2,18
	Mittel:	2,060		Mittel:	2,064

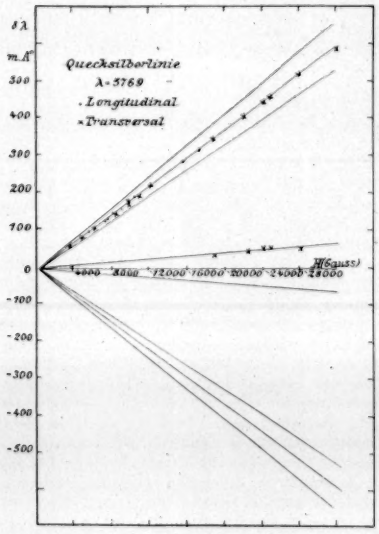


Fig. 2.

Gmelin[1]), Gehrcke und v. Baeyer[2]) wissen wir, daß die Trennung der Quecksilberlinie 5769 Å.-E. im Magnetfeld insofern abnorm ist, als der Wert von $\frac{e}{m}$ viel größer ist als der aus Versuchen an Kathodenstrahlen oder aus Messungen des Zeemaneffektes an anderen Quecksilberlinien oder an Linien anderer Elemente erhaltene.

Lohmann hat zuerst bemerkt, daß die Linie in starken Feldern in ein Nonett zerlegt wird, hat aber dessen Typus nicht untersucht. Ich habe gefunden, daß man die Verteilung der Linien im Nonett untersuchen kann, wenn man eine Vakuumröhre mit einer flachen kapillaren Bohrung benutzt. In Feldern von 18000 Gauß aufwärts lassen sich die Linien, aus denen sich das Nonett zusammensetzt, mit meinem Instrument deutlich beobachten. Sie sind auf drei Gruppen von je drei Linien verteilt und nahe in gleichen Abständen voneinander angeordnet, und jede Gruppe nimmt die Stelle des normalen Tripletts ein. Die Messung der Abstände zwischen den Linien war eine etwas schwierige Sache. Die drei Linien in der Mitte waren leicht zu beobachten, und Messungen in fünf verschiedenen Feldern zwischen 18000 und 28000 Gauß zeigten, daß die Trennung der Linien in jeder Gruppe der Feldstärke proportional ist, und daß der Abstand zwischen ihnen das 0,1258fache (nahezu $= 1/8$) des Abstandes zwischen der Hauptlinie und der ersten Linie der beiden anderen Gruppen ist, wie dies Fig. 2 zeigt. Die Beobachtungsergebnisse waren:

H	$\delta\lambda$ in Milli-Å.-E.	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^5$
18600	35,5	192
21800	46,6	214
23900	50,4	211
24580	51,4	209
27920	54,1	194
	Mittel:	204

Das ebengenannte Verhältnis zwischen der Hauptlinie und der ersten Linie der äußeren Gruppen ist 1621; der Betrag der Trennung ist somit ungefähr $1/8$. Die Richtung der elektrischen Kraft der mittleren Gruppe ist der Feldrichtung parallel, und die der elektrischen Kraft der beiden anderen Gruppen steht auf dieser senkrecht. Wegen der Schwäche der letztgenannten Linien waren die Abstände schwer genau zu messen. Bei Steigerung der Feldstärke fielen diese Linien, welche die Enden aufeinanderfolgender Spektren des Stufengitters bildeten, miteinander zusammen und überdeckten sich mit der Hauptlinie und den Begleitlinien zu beiden Seiten von dieser. Ich bemerkte keine Asymmetrie in bezug auf die Mittellinie. Somit ist die Gleichheit der Abstände zwischen den drei Gruppen erwiesen. Die Linien der mittleren Gruppen sind nahezu gleich hell, aber die Intensität der beiden übrigen Liniengruppen nimmt in dem Maße ab, wie wir nach außen fortschreiten, gerade wie es bei der Linie 5461 Å.-E. der Fall ist. Das Rungesche Gesetz ist auf die Linie 5769 Å.-E. anwendbar. Der Typus des

1) Gmelin, Diss., Tübingen 1909.
2) Gehrcke u. v. Baeyer, Ann. d. Phys. (4) **29**, 911, 1909.

Nonetts ist ein solcher, daß die Linien Vielfache von $\frac{a}{8}$ bilden, und die Differenz in den Schwingungszahlen dieser Linien läßt sich durch

$$0, \quad \pm\frac{a}{8}, \quad \pm\frac{8}{8}a, \quad \pm\frac{9}{8}a, \quad \pm\frac{10}{8}a$$

darstellen. Als Triplett aufgefaßt, entsprechen die Linien: $0, \pm\frac{9}{8}a$. Um den Wert für $\frac{e}{m}$ aus dem zu berechnen, den man erhält, wenn man annimmt, daß die Linie ein Triplett ist, müssen wir ihn mit $^8/_9$ multiplizieren und erhalten dann das folgende Ergebnis:

Beobachter	$\frac{e}{m}$ (aus Triplett)	$\frac{e}{m}$ (aus Nonett)
Lohmann	$1{,}97 \cdot 10^7$	$1{,}75 \cdot 10^7$
Gmelin	$2{,}02 \cdot 10^7$	$1{,}80 \cdot 10^7$
Gehrcke und v. Baeyer	$2{,}06 \cdot 10^7$	$1{,}83 \cdot 10^7$
Nagaoka	$2{,}06 \cdot 10^7$	$1{,}83 \cdot 10^7$

Dieses Ergebnis steht in enger Übereinstimmung mit dem aus Messungen am Nonett der Quecksilberlinie 5461 Å.-E. erhaltenen Werte für dieselbe Konstante. Auf diese Weise erklärt sich das anormale Verhalten dieser Linie.

Die vorstehende Untersuchung der Linie 5769 Å.-E. zeigt, wie die verschiedenen Typen einer Nonettklasse sich aus dem normalen Triplett herleiten, wie es die Fig. 3 darstellt. Gehen

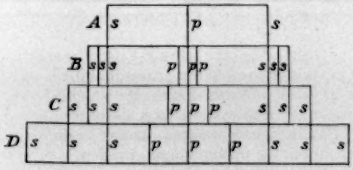


Fig. 3.

wir von dem normalen Triplett A aus, so erhalten wir Nonetts von den Typen B, C und D durch Verdoppelung der Abstände zwischen den Komponenten jeder Gruppe, wie es die Figur zeigt. Als aliquote Teile von a betrachtet, werden sie durch folgendes Schema dargestellt:

$$A: \quad 0, \quad \pm a.$$

$$B: \quad 0, \quad \pm\frac{a}{8}; \quad \pm\frac{8}{8}a, \quad \pm\frac{9}{8}a, \quad \pm\frac{10}{8}a.$$

$$C: \quad 0, \quad \pm\frac{a}{4}; \quad \pm\frac{4}{4}a, \quad \pm\frac{5}{4}a, \quad \pm\frac{6}{4}a.$$

$$D: \quad 0, \quad \pm\frac{a}{2}; \quad \pm\frac{2}{2}a; \quad \pm\frac{3}{2}a, \quad \pm\frac{4}{2}a.$$

Die Richtung der elektrischen Kraft ist dabei die in der Figur angegebene, und zwar bedeutet p, daß sie parallel, und s, daß sie senkrecht zur Feldrichtung ist. Der Typus B wird durch die Linie 5769 Å.-E. vertreten, der Typus C durch die Neonlinien 6678 Å.-E. und 6305 Å.-E., und der Typus D durch die Quecksilberlinie 5461 Å.-E. Wahrscheinlich ist auch ein Typus

$$0, \quad \pm\frac{a}{16}; \quad \pm\frac{16}{16}a, \quad \pm\frac{17}{16}a, \quad \pm\frac{18}{16}a$$

zwischen A und B vorhanden. Von den verschiedenen Linien, die ich untersucht habe, scheint die Kupferlinie 5105 Å.-E., für die $\frac{e}{m} = 1{,}94 \cdot 10^7$ ist, diesem Typus anzugehören; da sie aber ein hohes Auflösungsvermögen erfordert, bin ich nicht imstande gewesen, diesen Punkt klarzustellen. Ich halte es für durchaus wahrscheinlich, daß solche Tripletts, die eine Verbreiterung der Linien zeigen, in starken Feldern die Symmetrie beibehalten und Werte für $\frac{e}{m}$ über $1{,}87 \cdot 10^7$ ergeben, irgendeinem Mitteltypus angehören.

Diese Messungen zeigen, daß die zahlreichen Trabanten der Quecksilberlinien auf die magnetische Zerlegung der Hauptlinie in starken Feldern nur geringen Einfluß haben. Infolgedessen fällt der Wert für die Konstante $\frac{e}{m}$ eng mit dem zusammen, den man aus Messungen an solchen Linien ableitet, die einfachere magnetische Zerlegung aufweisen.

Physikalisches Institut der Universität Tokyo.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 30. Juli 1910.)

Beitrag zur Frage über den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung radioaktiver Substanzen.

2. Mitteilung[1]).

Von Heinrich Willy Schmidt und Paul Cermak.

In einer früheren Mitteilung über den gleichen Gegenstand haben wir folgende Versuchsanordnung benutzt (vgl. I, Fig. 4):

Ein hochprozentiges Radiumpräparat ist in ein kleines Röhrchen aus Quarzglas eingeschmolzen und befindet sich in einem elektrisch heizbaren Ofen, der in seinem Hauptteil aus einem Röhrchen aus dünner Platinfolie be-

1) Erste Mitteilung: diese Zeitschr. **9**, 816—821, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 675—687, 1908; fortan zitiert: I. Tabellen und Figuren sind im Anschluß an I. bezeichnet.

steht. Ein Teil der vom Präparat ausgehenden weichen Strahlen gelangt durch dünne Folienblätter hindurch in ein unter dem Präparat befindliches „β-Strahl-Elektroskop", während ein „γ-Strahl-Elektroskop" seitlich vom Präparat zur Untersuchung der harten, durch Bleiwände hindurchgegangenen Strahlen dient.

Unsere Versuche ergaben, daß beim Erhitzen des Radiumpräparats auf etwa 1300° C die γ-Strahlung völlig unverändert blieb, daß dagegen die β-Strahlung während und nach dem Erhitzen eigentümliche Schwankungen zeigte. Diese Schwankungen waren bei aufeinanderfolgenden Versuchen mit ein und demselben Röhrchen nie völlig gleichartig; ebenfalls zeigten die einzelnen Quarzröhrchen beim Erhitzen ein ganz verschiedenes Verhalten. Da irgendwelche Veränderungen der γ-Strahlung nie festzustellen waren, hatten wir aus unseren Versuchen geschlossen, daß ein direkter Einfluß der Temperatur auf die Zerfallsgeschwindigkeit der in Frage kommenden radioaktiven Produkte nicht statthat und daß die bei der β-Strahlung beobachteten Schwankungen sekundärer Natur sind. Bei einem der benutzten Röhrchen glaubten wir eine Diffusion der aktiven Produkte *Ra A*, *Ra B*, *Ra C* durch die heißen Quarzwände festgestellt zu haben. Doch konnten wir hierüber keine genaueren Versuche anstellen, da das betreffende Quarzröhrchen bei einer Wiederholung des Versuchs auch für die Emanation undicht wurde. Bei anderen Röhrchen war ebenfalls eine Diffusion der bei gewöhnlicher Temperatur festen Zerfallsprodukte nicht nachzuweisen. Daß aber entschieden das Quarzglas durch die vereinte Wirkung des Erhitzens und der Strahlung angegriffen wird, geht daraus hervor, daß nach kürzerer oder längerer Zeit jedes Röhrchen für die Emanation durchlässig wird. Die einzelnen Röhrchen zeigten dabei, wahrscheinlich je nach der Güte des Materials, große Unterschiede, da einige schon nach ein paar Tagen, andere erst nach Monaten unbrauchbar wurden.

Wir machten für die beobachteten Schwankungen der β-Strahlung außer einer möglichen Veränderung des Quarzglases noch die Veränderungen in der Verteilung der radioaktiven Materie verantwortlich. Daß solche Veränderungen beim Erhitzen eintreten müssen, ist selbstverständlich, da ja die Produkte *Ra A*, *Ra B*, *Ra C* bei erhöhter Temperatur in den dampfförmigen Zustand übergehen und sich im Röhrchen anders verteilen. Diese Veränderungen in der Verteilung können natürlich, geradeso wie die Veränderungen in der Struktur des Quarzglases, bloß auf die weiche β-Strahlung von Einfluß sein. Denn bei der Kleinheit der benutzten Quarzröhrchen sind für die Intensität der harten γ-Strahlung Strukturveränderungen des durchstrahlten Quarzglases oder Lageveränderungen der strahlenden Substanz in gleicher Weise belanglos.

Um nun die Natur der beim Erhitzen vorhandenen Schwankungen möglichst klarzustellen, haben wir noch eine Reihe neuer Versuche mit unserer alten, meist nur wenig veränderten Anordnung durchgeführt. Und zwar untersuchten wir nacheinander drei verschiedene mit wenigen Milligramm starken Radiumsalzes gefüllte Quarzröhrchen. Die äußere Länge dieser Röhrchen betrug 8—10 mm, der Durchmesser 3—5 mm, die Wandstärke 0,5—1 mm. Wenn unsere Versuche auch nichts wesentlich Neues ergeben haben, so ließen sie doch erkennen, daß in bestimmten Fällen eine Erklärung der beobachteten Schwankungen ohne die Annahme eines direkten Einflusses der Temperatur möglich ist. Ob die von uns hier gegebene Erklärung, daß die Schwankungen lediglich durch eine Änderung in der Verteilung der aktiven Materie bedingt werden, in jedem einzelnen Falle ausreicht, muß freilich dahingestellt bleiben. Denn die sich scheinbar widersprechenden Resultate in zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungssätzen bei ein und derselben Anordnung deuten noch auf andere mögliche Einflüsse hin. Entschieden muß aber betont werden, daß kein Versuch für einen direkten Einfluß der Temperatur auf die radioaktiven Prozesse spricht.

Wir wenden uns jetzt zu unseren eigentlichen Versuchen.

1. Röhrchen mit etwa 0,2 mg *Ra met*; lag lose in dem Platinöfchen. Anordnung wie bei I, Fig. 4, also γ-Strahl-Elektroskop seitlich vom Präparat, β-Strahl-Elektroskop darunter.

Beim Erhitzen konnte keine Veränderung der γ-Strahlung nachgewiesen werden. Dagegen verhielt sich die β-Strahlung ganz unregelmäßig: manchmal war beim Erhitzen so gut wie keine Veränderung nachzuweisen, manchmal trat eine Zunahme, manchmal eine Abnahme der gemessenen Entladungsdauer ein. Auch beim Abkühlen war keine Regelmäßigkeit zu erkennen, da die Strahlung bald gerade so stark, bald schwächer, bald stärker wie während des Erhitzens gefunden wurde.

Bei diesen Versuchen wurde die Anordnung öfters geändert (z. B. die Entfernung der Elektroskope von der Strahlungsquelle), ohne daß es uns gelang, irgendwelche Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Langdauernde Versuchsreihen bei ein und derselben Anordnung wurden hier nicht durchgeführt.

Das Röhrchen wurde nach etwa 20maligem Erhitzen undicht und konnte nicht weiter benutzt werden.

2. Röhrchen, mit etwa 0,5 mg *Ra met*, an Quarzstiel, konnte im Ofen gedreht werden.

Ein β-Elektroskop unten, ein zweites Elektroskop seitlich, in dem weiche und harte Strahlen in ungefähr gleicher Stärke ionisierend wirken.

Es wurde zunächst die Veränderung der Entladungsdauer bei einer Drehung des Röhrchens im kalten Zustande bestimmt. Es war deutlich ein Einfluß der Wandstärke, bzw. einer ungleichmäßigen Verteilung der aktiven Materie zu erkennen, da in vier um je 90° aufeinanderfolgenden Lagen des Röhrchens die Entladungsdauer verschieden war. Und zwar machten sich diese Unterschiede in beiden Elektroskopen im gleichen Sinne bemerkbar. Das geht aus Tabelle 3 hervor, wo in den Vertikalreihen die Entladungszeiten eingetragen sind, die sich ergaben, wenn eine bestimmte Seite des Röhrchens erst dem einen, dann dem anderen Elektroskop zugewandt war. Die erste Beobachtungsreihe („kalt") wurde gemacht, bevor das Röhrchen in dem Platinöfchen überhaupt erhitzt war, die zweite („heiß") unmittelbar hinterher bei etwa 1200° C.

Tabelle 3.

Elektroskop		Entladungsdauer, wenn Röhrchen gegen Elektroskop zukehrt Seite: I	II	III	IV
kalt	unten	2′ 55,5″	3′ 1″	3′ 9″	3′ 31″
	seitlich	2′ 42″	2′ 45″	2′ 50″	3′ 2″
heiß	unten	3′ 24″ (3′ 10″)	3′ 14″	3′ 27,5″	3′ 38″
	seitlich	2′ 47,5″	2′ 41″ (2′ 41″)	2′ 46,5″	2′ 52,5″

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, daß beim Erhitzen im Elektroskop unten (hauptsächlich β-Strahlen) in allen vier Lagen eine Zunahme der Entladungsdauer stattfindet, die zwischen 3 und 10 Proz. schwankt. Im Elektroskop seitlich (β- und γ-Strahlen) ist in Stellung I eine Zunahme, in den anderen Stellungen eine Abnahme der Entladungsdauer um etwa 2 Proz. festzustellen. — Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Beobachtungen, die nach einer vollen Drehung um 360° wiederholt waren.

Bei den jetzt folgenden Versuchen, bei denen noch ein drittes β-Strahl-Elektroskop über dem Präparat benutzt wurde, war in sämtlichen Elektroskopen während des Erhitzens keine Zunahme, sondern stets eine Abnahme der Entladungsdauer festzustellen. Diese Abnahme war beim Elektroskop oben am stärksten ausgeprägt, bei den beiden anderen Elektroskopen meistens weniger deutlich zu erkennen. — Beim Abkühlen zeigten alle Elektroskope zunächst eine Zunahme der Entladungsdauer; diese ging aber nach einigen Stunden wieder bis zu Werten zurück, die das Röhrchen während des Erhitzens gezeigt hatte. Im Laufe einiger Tage stellte sich der ursprüngliche Wert der Entladungsdauer wieder her, wie er vor dem Erhitzen gewesen war. Als Beispiel führen wir zwei Beobachtungssätze an, die an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt sind.

Tabelle 4. Versuch vom 2. März 1909.

	Entladungsdauer im Elektroskop seitlich	unten	oben
Vor dem Erhitzen . .	2′ 41,5″	2′ 42″	2′ 43″
Beim Erhitzen (16 Min. auf 1200°)	2′ 27,5″	2′ 44″ — 2′ 39″	2′ 4″
Nach dem Erhitzen (19 Min.)	2′ 31,5″	2′ 27″ — 2′ 37″	2′ 27″
Wieder erhitzt	2′ 28″	2′ 37″	2′ 4″

(Das Präparat wurde jetzt gedreht und abwechselnd erhitzt und abgekühlt. Während die beiden Elektroskope seitlich und unten ihre Entladungszeit nur sehr wenig verringerten, war die Abnahme der Entladungsdauer in dem Elektroskop oben sehr deutlich.)

Bei dem am folgenden Tag gemachten Beobachtungssatz befindet sich das Präparat wieder in derselben Stellung, wie bei dem Versuche der Tabelle 4.

Tabelle 5. Versuch vom 3. März 1909.

	Entladungsdauer im Elektroskop seitlich	unten	oben
Vor dem Erhitzen . .	2′ 35,5″	2′ 43″	2′ 11″
Beim Erhitzen (19 Min.)	2′ 26″	2′ 43″ — 2′ 35″	2′ 4″
Nach dem Erhitzen (45 Min.)	2′ 31″	2′ 32″ — 2′ 40″	(2′ 29″ bis 2′ 22″)
3 Stunden später, kalt	2′ 23″	2′ 40″	2′ 6″
8 Tage später, kalt .	2′ 38″	2′ 47,5″	2′ 35″

In diesen Zusammenstellungen sind an einigen Stellen mehrere Werte angegeben. Dies bedeutet, daß sich die Entladungszeit während der in Spalte 1 angegebenen Beobachtungszeit in einem bestimmten Sinn änderte. Ist nur eine Zahl angegeben, so ist sie das Mittel aus mehreren Beobachtungen, die nur geringe Unterschiede gegeneinander zeigten.

Eine Reihe weiterer Versuche ergab ganz ähnliche Resultate.

Um den Einfluß des Erhitzens auf die Entladungsdauer bei verschieden harten Strahlen zu untersuchen, wurden die Elektroskope seitlich und unten in ihrer alten Stellung gelassen, das Elektroskop oben etwas dem Präparat genähert und zwischen Präparat und Holzschutz des Ofens Aluminiumplatten von 0,5 mm Dicke eingeschoben.

Die Entladungsdauer der drei Elektroskope, wenn keine Filter angewandt wurden, ist aus Tabelle 6 zu erkennen.

Tabelle 6.

	Entladungsdauer des Elektroskops		
	seitlich	unten	oben
Vor dem Erhitzen . .	2′ 37″	2′ 47″	51,2″
Beim Erhitzen (30 Min.)	2′ 26″	2′ 40″	42,5″
Gleich nach d. Erhitzen	2′ 37″	2′ 52″	55,0″
1 Stunde später, kalt .	2′ 27″	2′ 40″	42,0″

Während der 30 Minuten dauernden Erhitzungszeit, sowie vorher und nachher, wurde ebenfalls die Entladungszeit des oberen Elektroskops bestimmt, wenn die Aluminiumplatten eingeschoben waren. Die Resultate sind aus Tabelle 7 zu erkennen.

Tabelle 7.

Anzahl der *Al*-Platten von 0,5 mm Dicke	Entladungsdauer des oberen Elektroskops			
	kalt	heiß	kalt	Abnahme heiß : kalt
0	51,2″	42,5″	55,0″	18 Proz.
1	1′ 51,8″	1′ 33,5″	1′ 58,3″	16 „
2	3′ 9,6″	2′ 45,2″	3′ 16″	13 „
3	4′ 40″	4′ 11″	4′ 48″	10 „
5	8′ 6″	7′ 32″	8′ 12″	7 „

Je härter die Strahlung wird, um so geringer ist der Einfluß des Erhitzens auf die Entladungsdauer. Das steht in völliger Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an γ-Strahlen, bei denen ein Einfluß des Erhitzens ja nie festgestellt werden konnte.

Bei weiteren Versuchen wurde das Röhrchen beim Erhitzen für die Emanation durchlässig.

3. Röhrchen, mit etwa 0,8 mg *Ra met* aus ganz klarem Quarz, mit Quarzstiel.

Drei Elektroskope: β-Strahl-Elektroskope seitlich und unten, γ-Strahl-Elektroskop oben. Die γ-Strahlen müssen eine Kühlvorrichtung mit fließendem Wasser, eine 4 cm dicke Holzplatte, eine 0,3 cm dicke Bleiplatte und den dicken Messingboden des Elektroskops durchdringen.

Die mit diesem Röhrchen vorgenommenen Erhitzungsversuche gaben in den einzelnen Fällen oft etwas voneinander abweichende Resultate, zeigten aber im Gegensatz zu den früher benutzten Röhrchen deutlich erkennbare Regelmäßigkeiten.

Während des Erhitzens nahm die Entladungsdauer in den beiden β-Strahl-Elektroskopen sprungweise ab und blieb konstant auf dem niedrigeren Wert. Beim Abkühlen ging die Entladungsdauer sehr schnell, aber stetig auf einen höheren Wert, nahm dann innerhalb drei Stunden wieder ab, um nach Erreichung eines Minimumwertes innerhalb mehrerer Tage ganz langsam zuzunehmen.

Der Wert vor dem Erhitzen, der Wert kurz nach dem Abkühlen und der schließlich erreichte Endwert waren ungefähr gleich groß, während der drei Stunden nach Aufhören des Erhitzens erreichte Minimumwert fast identisch war mit der Entladungszeit während des Erhitzens.

Im γ-Strahl-Elektroskop konnte während oder nach dem Erhitzen niemals eine Änderung der Entladungsdauer festgestellt werden. Die hintereinander an einem bestimmten Tage gemachten Beobachtungen zeigten hier stets eine sehr gute Übereinstimmung, mochte das Präparat heiß oder kalt sein[1]).

Im ganzen wurden bei der beschriebenen Anordnung mit den β-Strahl-Elektroskopen seitlich und unten und dem γ-Strahl-Elektroskop oben etwa 20 Erhitzungsversuche angestellt, die alle, bis auf den ersten, gleichen Charakter zeigten. Wir begnügen uns deshalb mit der Anführung von drei Beobachtungssätzen, die in Fig. 5 zusammengestellt sind. Als Abszisse ist die Beobachtungszeit, als Ordinate die Entladungszeit in Prozenten des jeweiligen Anfangswertes genommen. Der ähnliche Charakter der drei Beobachtungssätze ist unverkennbar.

Der einzige Versuch, der ein abweichendes Verhalten zeigte, war der erste. Er wurde angestellt sechs Wochen nach dem Einschmelzen des Präparates in das Röhrchen. Beim erstmaligen Erhitzen nahm hier die Entladungsdauer des unteren β-Strahl-Elektroskops zu, während sie bei den späteren Erhitzungen stets abnahm. Das β-Strahl-Elektroskop seitlich verhielt sich gerade so, wie bei den späteren Versuchen: die Entladungsdauer nahm während des Erhitzens ab. Das γ-Strahl-Elektroskop ließ, wie stets, keinen Einfluß der Temperatur erkennen.

Es ist interessant, daß ein ganz ähnliches Verhalten auch das zweite Röhrchen gezeigt hatte. Wir können das aus Tabelle 3 ersehen, die sich ja auf Beobachtungen kurz vor und während des erstmaligen Erhitzens bezieht. Beim β-Strahl-Elektroskop unten nahm hier — und zwar in allen vier Röhrchenstellungen — beim Erhitzen die Entladungsdauer zu, beim Elektroskop seitlich (β- und γ-Strahlen) nahm sie in Stellung I zu, in den anderen Stellungen ab. Bei späteren

1) Dagegen wichen die einzelnen Beobachtungssätze an verschiedenen Tagen oft erheblich voneinander ab. Woher diese Schwankungen rührten, haben wir nicht näher untersucht, doch glauben wir, daß sie indirekt durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur bedingt waren. Das Elektroskop befand sich auf einem Holzaufbau etwa 60 cm über der Tischplatte, auf der die übrigen Apparate standen. Nun ist es leicht möglich, daß sich das Holz in der sehr trockenen Luft des Beobachtungsraumes etwas verzogen und dadurch eine Änderung im Abstand Elektroskop — Präparat herbeigeführt hatte.

Versuchen nahm dann die Entladungsdauer während des Erhitzens stets in beiden Elektroskopen ab.

Beim Zuschmelzen des Quarzröhrchens im Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse sinterte die radioaktive Materie manchmal an dem spitzen Ende des mit

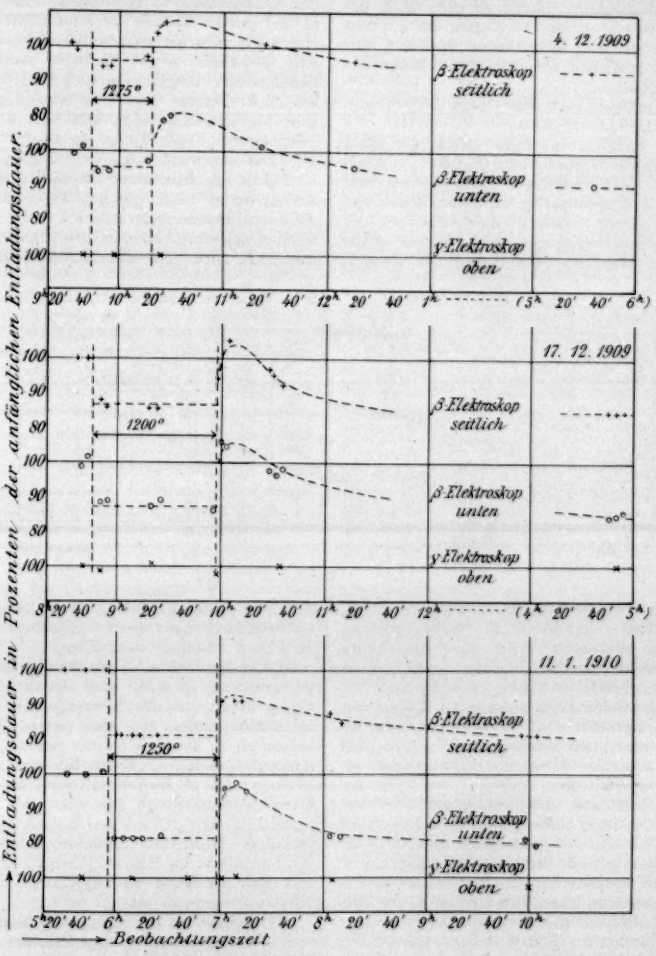


Fig. 5.

Dieses eigentümliche Verhalten der „neuen" Röhrchen erklärt sich, worauf wir vorhin schon hinwiesen, ebenfalls durch eine Veränderung der Verteilung der radioaktiven Materie in der Röhre.

der Längsachse vertikal gestellten Röhrchens zusammen. Nach dem Erhitzen des horizontal gelagerten Röhrchens konnte man von außen erkennen, daß die radioaktive Materie mehr in

der Mitte des Röhrchens saß. Bei anderen Röhrchen blieb übrigens, soweit sich das bei dem meist trüb werdenden Quarz noch erkennen ließ, die radioaktive Materie an einer Stelle der Wand haften, wo sie von Anfang an gewesen war. Daraus geht schon hervor, daß sich verschiedene Röhrchen nie völlig gleichmäßig verhalten werden.

Wie erklären sich nun die in Fig. 5 mitgeteilten Beobachtungssätze?

Beim Erhitzen auf 1200° gehen die sämtlichen festen Zerfallsprodukte, *Ra A*, *Ra B* und *Ra C*, in gasförmigen Zustand über und verteilen sich gleichmäßig im ganzen Röhrcheninnern. Aktive Teilchen, die vorher in der festen Substanz eingeschlossen waren und deren β-Strahlen dort zum Teil absorbiert wurden, gebildete Emanation zum größten Teil in der aktiven festen Materie okkludiert: es wird also allmählich immer mehr β-strahlende Materie von den Quarzwänden verschwinden und ebenfalls in der festen Materie zurückgehalten werden. Hierdurch wird die nach außen gehende Strahlung allmählich immer geringer werden (Entladungsdauer langsam anwachsen), und zwar mit einer Periode von etwa vier Tagen. Es wird also ziemlich lange Zeit dauern, bis das „Gleichgewicht des kalten Zustandes" erreicht ist. Das entspricht völlig dem Experiment.

Dieser zuletzt erwähnte Umstand erklärt auch, warum unter sonst gleichen Verhältnissen die Aktivitätszunahme beim Erhitzen in den einzelnen Versuchsreihen verschiedene Werte hatte. Wartet man z. B. nach dem ersten Erhitzen nur wenige

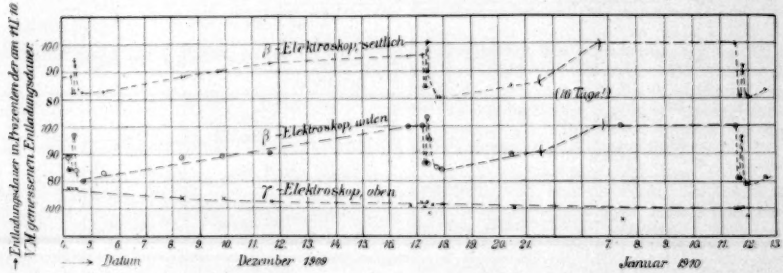


Fig. 6.

senden jetzt ihre Strahlen — wenigstens zum größten Teil — nur durch die Quarzwände des Röhrchens und nicht mehr durch die aktive Materie hindurch. Die in die β-Strahl-Elektroskope gelangende Strahlung erscheint also verstärkt (Entladungsdauer vermindert). Wenn jetzt plötzlich abgekühlt wird, kondensieren sich die vorher verdampften Produkte und, wie das bei solchen schnellen Kondensationsvorgängen oft statthat, sinken nach unten. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein großer Teil der Strahlung in der aktiven Materie selbst absorbiert wird, wieder viel größer als vorher, d. h. die nach außen gehende Strahlungsintensität nimmt ab (Entladungsdauer nimmt zu). Aus der gasförmigen Emanation bilden sich jetzt die festen Produkte schnell nach und schlagen sich gleichmäßig an den Wänden des Quarzröhrchens nieder. Nach etwa drei Stunden wird die mögliche maximale Menge der β-strahlenden Produkte erreicht sein, so daß wir dann wieder eine ganz ähnliche Verteilung der radioaktiven Materie wie beim Erhitzen haben, d. h. wir bekommen ein Minimum der Entladungszeit. Unterdessen bleibt die neu-

Tage, so ist die Entladungsdauer kurz vor dem Erhitzen kleiner, als sie dem „Gleichgewichtswert im kalten Zustand" entspricht.

Diese Verhältnisse sind deutlich aus Fig. 6 zu erkennen. In dieser sind die drei vorhin in Fig. 5 mitgeteilten Beobachtungssätze nochmals zusammengestellt, und zwar unter Benutzung sämtlicher in der Zwischenzeit zwischen zwei Erhitzungen gemachter Beobachtungen. Als Abszisse ist das Beobachtungsdatum, als Ordinate die Entladungszeit in Prozenten der vor dem letzten Erhitzen gemessenen Entladungszeit eingetragen. Denn diese Entladungszeit muß dem „Gleichgewicht im kalten Zustand" entsprechen, weil das Röhrchen 25 Tage lang sich selbst überlassen gewesen war.

Wir sehen aus der Fig. 6, daß beim Versuch vom 4. Dezember 1909 beim Erhitzen eine Aktivitätszunahme von 6 Proz. erfolgte. Das Röhrchen war in diesem Falle seit dem 1. Dezember 1909 nicht erhitzt worden, hatte also nur drei Tage geruht. Beim Versuch vom 17. Dezember 1909 — Ruhezeit 13 Tage — ist die Aktivitätszunahme etwa 13 Proz. und schließlich beim Ver-

such vom 11. Januar 1910 — Ruhezeit 25 Tage — etwa 19 Proz.

Während die beiden β-Strahl-Elektroskope in der ganzen Zeit einen völlig identischen Verlauf zeigten, blieb die γ-Strahlung ganz unbeeinflußt von allem Erhitzen. Im Laufe der sechs Wochen dauernden Versuche nahm die γ-Strahlung freilich um etwa 8 Proz. zu. Den wahrscheinlichen Grund dieser Zunahme haben wir oben bereits besprochen, ebenfalls den Grund, warum eine Veränderung in der Verteilung der aktiven Materie auf die meßbare Intensität der γ-Strahlung nichts ausmachen kann.

Bei einer etwas geänderten Versuchsanordnung — ein β-Strahl-Elektroskop seitlich vom Präparat, ein zweites β-Strahl-Elektroskop darüber, ein γ-Elektroskop ebenfalls seitlich vom Präparat — zeigten die beiden β-Strahl-Elektroskope genau das Verhalten, wie die β-Strahl-Elektroskope bei den Versuchen der Fig. 5. Das γ-Strahl-Elektroskop blieb wieder gänzlich unbeeinflußt.

Wurden bei einem β-Strahl-Elektroskop die weichen Strahlen durch Filter abgeschirmt, so war, wie bei ähnlichen Versuchen mit Röhrchen 2, der Einfluß der Temperatur auf die durchgehende Strahlung viel geringer, als auf das ursprüngliche Strahlenbündel. Der Grund dieses Verhaltens ist im Anschluß an Tabelle 7 bereits besprochen.

Daß auch bei Röhrchen 3 ein Einfluß der Wandstärke, bezw. der Verteilung der aktiven Materie im Röhrchen auf die in einer bestimmten Richtung nach außen gehende Strahlung vorhanden ist, konnte in ähnlicher Weise wie bei Röhrchen 2 nachgewiesen werden, wenn bei sonst unveränderter Anordnung das Röhrchen mit Hilfe des Quarzstieles im Ofen um seine Längsachse gedreht wurde. Als Beispiel für verschiedene einander sehr ähnliche Beobachtungssätze diene die Zusammenstellung in Tabelle 8, die gerade so wie Tabelle 3 zu verstehen ist.

Tabelle 8.

		Entladungsdauer, wenn Röhrchen gegen Elektroskop zukehrt Seite:			
		I	II	III	IV
kalt	β-Elektroskop seitlich	1′ 37″	1′ 44″	1′ 37″	1′ 36″
	β- „ unten	1′ 58″	2′ 6,5″	1′ 58,5″	1′ 55″
	γ- „ oben	9′ 30″	9′ 13″	9′ 23″	9′ 27″
heiß	β-Elektroskop seitlich	1′ 29″	1′ 33″	1′ 26″	1′ 23″
	β- „ unten	1′ 52″	1′ 57″	1′ 49″	1′ 47″
	γ- „ oben	9′ 24″	9′ 18″ (9′ 28″)	9′ 23″	9′ 25″

Wir erhalten durch diese Tabelle unsere früheren Resultate bestätigt, daß die beiden β-Strahl-Elektroskope bei einer Drehung des Röhrchens in gleichem Sinne beeinflußt werden. Beim Erhitzen wird in beiden β-Strahl-Elektroskopen in jeder Röhrchenstellung die Entladungsdauer herabgesetzt, ganz so, wie wir das nach den Versuchen der Fig. 5 erwarten können. Die γ-Strahlung wird weder durch die Stellung des Röhrchens, noch durch das Erhitzen beeinflußt, sondern schwankt um den Mittelwert 9′ 24″ um höchstens 1 Proz.

Schließlich hat der eine von uns (H. W. S.) eine Reihe Erhitzungsversuche mit $Ur\,X$ durchgeführt. Das Präparat, das etwa 10 mg wog und anfänglich der Gleichgewichtsmenge des in etwa 1 kg Uranylnitrat enthaltenem $Ur\,X$ entsprach, wurde, genau wie die Radiumpräparate, in ein kleines Quarzröhrchen von etwa 6 mm innerer Länge und 3 mm lichter Weite eingeschmolzen und in dem Platinöfchen bis auf etwa 1300° erhitzt. Die Strahlung wurde durch ein β-Strahl-Elektroskop seitlich und ein zweites β-Strahl-Elektroskop unter dem Präparat beobachtet.

Zunächst wurde wieder durch Drehen des Röhrchens im Ofen ein Einfluß der Wandstärke des Röhrchens, bezw. einer ungleichmäßigen Verteilung des $Ur\,X$ auf die nach einer bestimmten Richtung nach außen gehende Strahlung festgestellt. Die Unterschiede in der Entladungsdauer waren in den einzelnen Stellungen diesmal ziemlich bedeutend; z. B. ging die Entladungsdauer in einem Fall bei einer Drehung um 180° von 6′ 4″ auf 4′ 22″, also um fast 40 Proz. zurück. Die Wandstärke scheint also bei diesem Röhrchen besonders unregelmäßig gewesen zu sein.

Beim ersten Erhitzungsversuche stieg die Entladungsdauer im Elektroskop seitlich, mit dem damals allein beobachtet wurde, von 4′ 25″ im kalten Zustande auf 4′ 44,5″ beim Beginn des Erhitzens und dann noch etwas weiter auf den konstanten Wert 4′ 51,3″ (Mittel aus mehreren, untereinander sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen). Wurde jetzt der Heizstrom unterbrochen, so blieb die Entladungsdauer so gut wie unverändert 4′ 52,0″ (ebenfalls Mittel aus mehreren Beobachtungen). Bei allen weiteren Versuchen nahm in beiden Elektroskopen die Entladungsdauer beim Erhitzen unabhängig von der jeweiligen Röhrchenstellung ein wenig ab, und zwar um etwa 2 – 3 Proz.; sie blieb während des Erhitzens auf einem konstanten Wert. Beim Abkühlen stellte sich sofort genau derselbe Wert wie vor dem Erhitzen ein; auch dieser Wert blieb konstant (natürlich abgesehen von der zeitlichen Abnahme infolge des Zerfalls von $Ur\,X$).

Die prozentuale Abnahme der Entladungsdauer blieb unverändert, wenn die ursprüngliche Strahlung durch geeignete Aluminiumfilter auf

den fünften Teil herabgesetzt wurde. Die Durchdringungsfähigkeit der Strahlung wird also in den erwähnten Grenzen durch das Erhitzen nicht verändert.

Die Zunahme der Entladungsdauer beim ersten Versuch rührt, gerade so wie bei den ersten Versuchen mit den Radiumröhrchen 2 und 3, von einer Veränderung in der Verteilung der festen Materie her, an die das *Ur X* gebunden war. Während vor dem Erhitzen die aktive Materie ein lockeres, fast das ganze Röhrcheninnere gleichmäßig ausfüllendes Pulver bildete, war dieses, wie sich durch die Röhrchenwand hindurch erkennen ließ, nach mehrmaligem Erhitzen zu einem kleinen Kügelchen zusammengesintert.

Woher bei allen späteren Versuchen die geringe Abnahme der Entladungsdauer während des Erhitzens rührt, ist schwer zu beurteilen. Sie kann durch die Unregelmäßigkeiten der Quarzwand bedingt sein. Es ist aber auch möglich, daß die das *Ur X* enthaltende feste Materie während des Erhitzens poröser wurde und dann die Strahlen leichter hindurchließ. Eine etwaige Verdampfung des *Ur X* hier zur Erklärung der Beobachtungen heranzuziehen, dürfte dagegen nicht angängig sein, da *Ur X* sich bei den erreichten Temperaturen noch ganz wie ein fester Körper verhält.

Natürlich wäre bei diesen Versuchen auch die Erklärung gestattet, daß wir es hier tatsächlich mit einem direkten Einfluß der Temperatur auf die ausgesandte Strahlungsmenge und damit die Zerfallsgeschwindigkeit des *Ur X* zu tun hätten. Das ließe sich durch direkte Beobachtungen über die Abklingungsgeschwindigkeit eines dauernd auf 1300° erhitzten *Ur X*-Präparates entscheiden. Freilich dürften derartige Messungen wenig Aussicht auf Erfolg bieten, da Änderungen von 2—3 Proz. in der Zerfallsgeschwindigkeit eines mit der Halbwertszeit von etwa 20 Tagen abklingenden Produktes kaum genügend genau zu bestimmen sind.

Wenn wir die Ergebnisse dieser Mitteilung überblicken, so steht das eine fest: Die γ-Strahlung vom Radium *C* wird durch Erhitzen des Präparates auf etwa 1300° nicht verändert. Es ist deshalb kein Grund zur Annahme vorhanden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von *RaC* oder eines seiner Mutterprodukte durch die Temperatur beeinflußt wird. — Dagegen zeigt die β-Strahlung eines Radiumpräparates während und nach dem Erhitzen eigentümliche Veränderungen. Diese haben sich in bestimmten Fällen durch eine infolge des Erhitzens veränderte Verteilung der radioaktiven Materie erklären lassen. Freilich muß dahingestellt bleiben, ob diese Erklärung stets ausreicht, da bei den oft recht wechselnden Erscheinungen wohl auch andere Einflüsse mitspielen werden.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, Anfang August 1910.

(Eingegangen 9. August 1910.)

Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität*).

Von F. Krüger.

Im Anschluß an die Ideen W. Webers über die Natur der metallischen Leitfähigkeit, die von Giese[1]) weiter geführt wurden, ist zuerst von Riecke[2]) unter Heranziehung der vor allem auf dem Gebiete der Gasentladungen gewonnenen neueren Kenntnisse über die Natur der negativen Elektronen eine eigentliche Theorie der metallischen Leitfähigkeit und allgemein aller anderen Eigenschaften entwickelt; sie wurde vor allem von Drude[3]), später von H. A. Lorentz[4]), J. J. Thomson[5]), M. Reinganum[6]), Gans[7]) und P. Gruner[8]) vereinfacht und erweitert.

*) Anmerkung: Die Grundlagen der vorliegenden Theorie habe ich entwickelt in meiner Habilitationsvorlesung am 12. Dez. 1906. Bei der weiteren Durchführung der Theorie stieß ich auf Schwierigkeiten, deren volle Lösung mir nicht gelang. Schließlich glaubte ich das Vorliegende doch zunächst veröffentlichen zu sollen und sandte daher die obige vorläufige Mitteilung am 19. Januar 1909 an den damaligen Redakteur der Physikal. Zeitschrift, Herrn Professor Bose. Ich habe diese Mitteilung dann doch vom Druck zurückgehalten, da ich inzwischen eine Möglichkeit zur Weiterführung sah, die auszuführen mich bisher andere Arbeiten verhinderten. Die nachfolgende Publikation von Herrn Baedeker veranlaßt mich, meinen damaligen Korrekturbogen unverändert hier abzudrucken, obgleich ich z. T. nicht mehr den hier vertretenen Standpunkt einnehme. Die Weiterführung der Theorie wie das Verhältnis meiner Formeln zu denen von Herrn Baedeker, die ich z. T. nicht als zutreffende Konsequenzen der Grundannahme ansehen kann, werde ich in einer der nächsten Nummern dieser Zeitschrift geben.
F. Krüger, Danzig-Langfuhr, d. 8. Aug. 1910.

1) Giese, Wied. Ann. **37**, 576, 1889.
2) Riecke, Wied. Ann. **66**, 353 u. 545, 1898; Ann. d. Phys. (4) **2**, 835, 1900.
3) Drude, Ann. d. Phys. (4) **1**, 566; **3**, 369, 1900; **7**, 687, 1902.
4) H. A. Lorentz, Archiv. Néerland. (2) **20**, 336, 1905.
5) J. J. Thomson, Rapports, Paris 1900, Bd. III, S. 138 und Die Korpuskulartheorie der Materie 1908.
6) M. Reinganum, Ann. d. Phys. (4) **3**, 398, 1900.
7) Gans, Ann. d. Phys. (4) **20**, 293, 1906.
8) P. Gruner, Verh. d. Deutsch. phys. Ges., S. 504, 1907.

Die Bewegungen der negativen bzw. positiven Träger der Elektrizität in den Metallen, von denen die ersteren mit den im von Materie befreiten Zustande nachgewiesenen negativen Elektronen identifiziert werden, werden unter Zugrundelegung der kinetischen Theorie behandelt. So werden auch die Gleichungen für die thermoelektrischen Eigenschaften der Metalle gewonnen. Diese aber sind schon lange zuvor und ohne die speziellen Vorstellungen rein thermodynamisch abgeleitet, freilich auch auf sehr verschiedenen Wegen und ohne bisher zu einer völligen Klärung, vor allem der Frage nach dem Sitz der Potentialdifferenzen im thermoelektrischen Kreise geführt zu haben. Der Vergleich der Resultate dieser kinetischen Theorie mit denen der Thermodynamik ergibt folgendes: In der allgemeinen, von speziellen Vorstellungen möglichst frei gehaltenen Rieckeschen Theorie läßt sich die Kompliziertheit der Rechnungen nur durch Einführung einer Beziehung überwinden, die so gewählt wird, daß den Forderungen des ersten bzw. zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik genügt wird. Die Drudesche Theorie, welche gegenüber der Rieckeschen eine erhebliche Vereinfachung durch Einführung der Gasgesetze für die Elektronen ergibt, erhält eine Übereinstimmung mit den Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik oder richtiger der von W. Thomson (Lord Kelvin) abgeleiteten Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$, worin $\frac{dE}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten der thermoelektrischen Kraft und π die Peltierwärme bedeutet, nur unter einer keineswegs hinreichend begründeten Vernachlässigung der molekularen Kräfte, die in der Grenzfläche zweier Metalle auf die Elektronen wirken; eine Übereinstimmung ist hier aber wohl um so weniger zu erwarten, als die Drudeschen Gleichungen auch dem ersten Hauptsatze nicht genügen, der verlangt, daß die thermoelektrische Kraft gleich der Summe der Peltier- und Thomsonwärme sein muß. Dagegen wird in der Theorie von H. A. Lorentz, die die, wie wir noch näher sehen werden, wohlberechtigte Annahme einführt, daß als Träger der Elektrizität in Metallen nur negative Elektronen in Betracht kommen, im übrigen aber die genannte kinetische Theorie an Strenge dadurch übertrifft, daß sie nicht mit einer gleichen mittleren Geschwindigkeit der Elektronen rechnet, sondern für sie das Maxwellsche Verbreitungsgesetz einführt, die Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$ abgeleitet.

Der kinetischen Theorie kann naturgemäß nicht der Grad von Sicherheit und Zuverlässigkeit ihrer Schlußfolgerungen innewohnen, wie der rein thermodynamischen Theorien, dafür aber besitzt sie den Vorzug größerer Anschaulichkeit, der der abstrakten thermodynamischen Funktion abgeht und in manchen Fällen ein sicheres Urteil gewährleistet.

Die Elektronentheorie der Metalle erscheint mir jedoch keineswegs nur einer kinetischen Behandlung zugängig. Im folgenden soll gezeigt werden, daß man auch einen Teil ihrer Folgerungen, speziell das thermoelektrische Gebiet, auch thermodynamisch ableiten kann. Damit aber gewinnt man eine gewisse Anschaulichkeit der Elektronentheorie der Metalle mit der Strenge der thermodynamischen Schlußfolgerungen.

Über die Elektronentheorie ist da noch folgendes zu sagen.

Es ist von Drude gezeigt worden, daß wenigstens bis auf wenige Prozent die negativen Elektronen die Elektrizitätsleitung übernehmen: die positiven Ladungen haben wir uns als fest an den ponderablen Metallatomen haftend und unbeweglich zu denken. Da es bisher nur gelungen ist, negative Elektronen in freiem, d. h. von Materie losgelöstem Zustande nachzuweisen, so ist es ja von vornherein plausibel, daß sie wegen ihrer rund 1000mal kleineren Masse und daher entsprechend größeren Beweglichkeit im Vergleich mit den schweren und somit auch schwer-, wenn nicht völlig unbeweglichen Metallionen allein die Leitung der Elektrizität vermitteln. Zweifelhaft könnte nur sein, ob nicht auch freie positive Elektronen von einer Masse, die mit der der negativen von gleicher Größenordnung ist, hierfür in Betracht kommt. Nun ist es jedoch bisher noch nicht gelungen, von ponderabler Materie freie positive Elektronen mit Sicherheit nachzuweisen, und wenn damit auch noch auf ihre Nichtexistenz keineswegs geschlossen werden darf, so ist damit doch nachgewiesen, daß zu ihrer eventuell möglichen Trennung von ponderabler Materie außerordentlich viel größere Kräfte notwendig sind als zur Lostrennung der negativen Elektronen, und daß sie daher auch unter günstigen Bedingungen im Vergleich mit diesen in sehr geringer Menge auftreten oder existieren werden. Man könnte daher mit gutem Grunde von ihrem eventuellen Anteil an der Elektrizitätsleitung in Metallen von vornherein völlig absehen, wenn nicht die Tatsache, daß der Halleffekt in verschiedenen Metallen verschiedenes Vorzeichen besitzt, zur Annahme einer wenn auch kleinen Menge beweglicher positiver Ladungen im Metall zwänge; wenigstens hat sich bisher noch keine andere Deutung der

Verschiedenheit des genannten Vorzeichens geben lassen. Es ist wahrscheinlich, daß man sich diese, wenn auch nur in geringer Anzahl vorhandenen freibeweglichen positiven Ladungen als das Analogon zu den negativen Elektronen, also als positive Elektronen zu denken hat, und in dieser Hinsicht besitzt natürlich die erwähnte Tatsache als bisher einziger[1]) sicherer Hinweis auf die Existenz positiver Elektronen das weitgehendste Interesse. Für die Elektrizitätsleitung in Metallen jedoch beträgt der Anteil dieser positiven Ladungen, wie speziell Drude gezeigt hat, nur wenige Prozent in einigen Metallen, in den meisten ist er jedoch noch weit geringer und wird praktisch wohl ganz zu vernachlässigen sein. Es erscheint daher wohl berechtigt, wenn wir wenigstens für diese große Mehrzahl der normalen Metalle die Elektrizitätsleitung als ausschließlich durch die negativen Elektronen vermittelt ansehen, zumal die Annahme, daß die Elektrizität in Metallen sowohl von negativen wie positiven Teilchen transportiert wird, zu Schwierigkeiten ganz eigentümlicher Natur führt, worauf schon des öfteren hingewiesen ist.

Diese Vorstellung also, daß in den meisten Metallen wenigstens lediglich die negativen Elektronen die Träger der Elektrizität sind, reicht indessen noch nicht aus zu einer thermodynamischen Behandlung der thermoelektrischen Prozesse. Um hierzu zu gelangen, müssen wir noch einen neuen Begriff einführen, nämlich den des Dampfdrucks der Elektronen über einem Metalle. Es ist eine bekannte Tatsache[2]), daß aus allen Metallen von etwa 1000° an, aus einigen, wie *Na*, auch schon bei niedrigerer, in einem mit der Temperatur schnell steigenden Maße negative Elektronen herausgeschleudert werden, und es ist den Verhältnissen durchaus angemessen, dies so aufzufassen, daß den Elektronen, wie jeder anderen chemischen Atom- oder Molekülgattung ein bestimmter Dampfdruck oder eine bestimmte Dissoziationsspannung über den Metallen zuzuschreiben ist; das rein chemische Analogon hierzu wäre z. B. die Dissoziationsspannung der Kohlensäure über Kalziumkarbonat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist freilich dieser Dampfdruck der Elektronen so gering, daß er wenigstens mit den bisherigen Mitteln nicht nachzuweisen ist, aber mit steigender Temperatur wächst er in rapidem Maße, ähnlich wie ja auch die Dampfspannung der gewöhnlichen Substanzen. Die Zunahme der Anzahl der von einem glühenden Metall ausgeschleuderten negativen Elektronen mit der Temperatur ist Gegenstand einer größeren Anzahl experimenteller Arbeiten gewesen; theoretisch ist diese Zunahme zuerst von Herrn O. W. Richardson[1]) und später von Herrn J. J. Thomson[2]) auf Grund einer kinetischen Theorie unter Benutzung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnet, ähnlich wie dies in den neueren kinetischen Theorien für den Dampfdruck der gewöhnlichen Flüssigkeiten von den Herren Kamerlingh-Onnes[3]), Voigt[4]), G. Jaeger[5]), Dieterici[6]) geschehen ist. Es hat dann zuerst Herr H. A. Wilson[7]) darauf hingewiesen, daß sich einfach die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für den Dampfdruck auf die Dissoziationsspannung der Elektronen anwenden und mittels ihrer die Abhängigkeit der Anzahl aus einem Metall herausgeschleuderten Elektronen von der Temperatur berechnen ließe. Experimentell bestimmt ist jedoch die Anzahl der bei einer bestimmten Temperatur von einem Metall ausgesandten Elektronen, der eigentliche Elektronendampfdruck im stationären Zustande jedoch noch nicht, doch ist offenbar die Zunahme der einen dieser Größen mit der Temperatur der entsprechenden Zunahme der anderen proportional.

Wir legen also den folgenden Berechnungen die Vorstellung zugrunde, daß die Elektronen über jedem Metall bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Dampfdruck besitzen, und führen noch die bei den niederen Temperaturen, die für die thermoelektrischen Erscheinungen zunächst in Betracht kommen, jedenfalls berechtigte Annahme ein, daß dieser Elektronendampf den Gesetzen idealer Gase gehorche. Mittels dieser Vorstellung nun gelingt es, auf eine einfache und anschauliche Weise die thermoelektrischen Vorgänge einer thermodynamischen Behandlung zu unterwerfen.

Wir betrachten zu dem Zweck zwei Metalle A und B, die sich in einer Fläche berühren. Diese Kombination befinde sich in einem Raume, in dem eine bestimmte Konzentration c an negativen Elektronen herrsche; da wir für den Elektronendampf die Gasgesetze als gültig angenommen haben, so wird dieser Konzentration

1) Anmerkung: Inzwischen sind auch noch solche optischer Natur hinzugekommen.

2) Siehe das zusammenfassende Referat von O. W. Richardson, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 1, 300, 1904.

1) O. W. Richardson, Camb. Phil. Proc. **11**, 286, 1901; Phil. Trans. **201**, 516, 1903; diese Zeitschr. **5**, 6, 1904.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie, 1908.

3) Kamerlingh-Onnes, Archiv. Néerland. **30**, 101, 1896.

4) Voigt, Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., S. 341, 1896; S. 19 u. 261, 1897.

5) G. Jaeger, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **99**, 681 u. 861, 1890; **101**, 920, 1892.

6) Dieterici, Wied. Ann. **66**, 826, 1898.

7) H. A. Wilson, Phil. Trans **202**, 293, 1903.

ein Druck p entsprechen, der mit c durch die Gleichung $p = cRT$, worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur bedeutet. Die Konzentration c der negativen Elektronen können wir uns physikalisch auf verschiedene Weise hergestellt denken, z. B. dadurch, daß wir uns vorstellen, die Elektronen seien durch Aluminiumfenster in den betrachteten Raum hineingeschleudert, oder sie seien durch Ionisation eines sehr verdünnten Gases, z. B. durch ultraviolettes Licht, erzeugt. Das ganze betrachtete System befinde sich auf der Temperatur T.

Nun mißt man bekanntlich zwischen zwei verschiedenen Metallen, deren Zwischenraum auf irgendeine Weise leitend gemacht ist, z. B. durch Ionisationen mittels ultravioletten Licht, Röntgenstrahlen oder α-Strahlen, die als Voltaeffekt bezeichnete Potentialdifferenz, wenn man die Metalle mit einem Elektrometer verbindet. Nachdem ein fast jahrhundertlanger Kampf um die Erklärung dieses Effekts geführt ist und derselbe einerseits als bedingt durch ein der Metalloberfläche anhaftendes Flüssigkeitshäutchen, somit als mit den in galvanischen Ketten vorhandenen Potentialdifferenzen identisch, also als sekundäres und wegen der undefinierten Verhältnisse als unreines Phänomen angesehen wurde, von anderer Seite dagegen als von den Potentialdifferenzen der Hydroketten wesentlich verschiedene, neue und charakteristische Erscheinung betrachtet wurde, ist dieser Streit wohl nunmehr als im wesentlichen entschieden anzusehen. Es ist nämlich in den letzten Jahren Greinacher[1]) in einer auf Veranlassung von Warburg[2]) unternommenen Arbeit gelungen, durch intensives Erhitzen des betreffenden Metalls und energischstes Trocknen mittels Phosphorpentoxyd die Voltapotentialdifferenz wenigstens bei den meisten untersuchten Metallen bis auf wenige 1000stel Volt herunter zu drücken, während sie unter gewöhnlichen Verhältnissen von der Größenordnung der in galvanischen Ketten beobachteten Potentialdifferenzen (ca. 1 Volt) ist. Man darf daher mit gutem Grunde mit Greinacher von den minimalen noch beobachteten Restwerten des Voltaeffekts auf Null extrapolieren, also annehmen, daß zwischen zwei Metallen, wenn jede Einwirkung von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, sich keine Spannungsdifferenz mehr nachweisen läßt. Das besagt nun keineswegs, daß in der Grenze zwischen einem Metall und dem mit Elektronen erfüllten Raum kein Potentialsprung mehr vorhanden wäre, sondern lediglich, daß die Summe der drei Potentialdifferenzen, die hier vorhanden sind, nämlich erstens der in der Berührungsstelle der beiden Metalle und zweitens den beiden in den Berührungsstellen der beiden Metalle mit dem Elektronendampfraum gleich Null ist, d. h. daß auch für diesen Kreis, den wir uns dadurch hergestellt denken können, daß ein drittes Metall durch den Elektronendampfraum ersetzt ist, auch das Voltasche Spannungsgesetz gilt. Die Potentialdifferenz in der Berührungsstelle ist dann also gleich der Differenz der beiden anderen.

Das Zustandekommen einer Potentialdifferenz in der Grenzfläche eines Metalls gegen den mit Elektronen erfüllten Raum haben wir uns genau so zu denken, wie die Ausbildung einer Potentialdifferenz an einem Metall, das in die wäßrige Lösung eines Salzes taucht, dessen Kation ein positives Ion desselben Metalls ist, nach der Nernstschen Theorie. Der Dampfdruck der Elektronen bildet das Analogon zu dem Nernstschen Lösungsdruck der positiven Metallionen in einer wäßrigen Lösung. Wir haben uns also zu denken, daß aus dem Metall in dem angrenzenden Raum so lange Elektronen fliegen, bis die Potentialdifferenz der entstehenden elektrischen Doppelschicht — es braucht dies keine Schicht im eigentlichen Sinne zu sein, sondern sie kann und wird hier auch eine räumliche Dicke besitzen — und der Druck p der Elektronen in dem äußeren Raum dem Elektronendampfdruck P über dem Metall das Gleichgewicht halten. Es bildet sich also vor dem Metall, das selbst positiv aufgeladen wird, eine negativ geladene Schicht, falls der Dampfdruck P größer ist als der äußere Elektronendruck p, umgekehrt schlagen sich auf dem Metall, bis wieder Gleichgewicht erreicht ist, negative Elektronen nieder, falls der äußere Druck p größer ist als der Dampfdruck P; nur falls $P = p$ ist, bildet sich keine Doppelschicht und keine Potentialdifferenz aus. Alles dies entspricht vollkommen der Ausbildung einer Potentialdifferenz an der Oberfläche eines Metalls in einer Lösung nach der Nernstschen[1]) Theorie. Dieser analog gestaltet sich denn auch die Berechnung der in unserem Falle vorhandenen Potentialdifferenz. Haben wir ein Metall A und nennen wir E_a' die Potentialdifferenz in der Grenzfläche dieses Metalls und des mit Elektronen erfüllten Raumes, so beträgt, wenn die Elektrizitätseinheit durch die Grenzfläche geht, die elektrische Arbeit E_a'; bringen wir andererseits die der Elektrizitätseinheit entsprechende Menge negativer Elektronen vom Druck P auf den Druck p, so gewinnen wir die Arbeit

1) H. Greinacher, Ann. d. Phys. **16**, 708, 1905.
2) Warburg, Berlin. Ber. 1904, S. 850.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 129, 1889.

$$\int_{p}^{P_a} v\,dp = RT\int_{p}^{P_a}\frac{dp}{p} = RT\ln\frac{P_a}{p}.$$

Diese beiden Arbeiten müssen einander gleich sein, also ergibt sich

$$E_a' = RT\ln\frac{P_a}{p}.$$

Bezeichnet P_b den entsprechenden Elektronendampfdruck über dem Metall B, ferner E_b' den Potentialsprung in der Berührungsfläche des Metalls B mit dem Elektronendampfraum, so ist auch

$$E_b' = RT\ln\frac{P_b}{p},$$

ihre Differenz also

$$E_a' - E_b' = RT\ln\frac{P_a}{P_b},$$

also unabhängig von dem Druck der Elektronen in dem betrachteten Raum, was ja von vornherein klar ist.

Da aber, wie wir sahen, das Voltasche Spannungsgesetz hier gilt, so ist die Potentialdifferenz E' in der Berührungsfläche der beiden Metalle gleich der Differenz der beiden anderen $E_a' - E_b'$, also

$$E' = E_a' - E_b' = RT\ln\frac{P_a}{P_b}.$$

Es ist zunächst leicht ersichtlich, daß diese Formel dem Voltaschen Spannungsgesetz Rechnung trägt. Haben wir nämlich drei Metalle A, B, C, die einen geschlossenen Kreis bilden, mit den Elektronendampfdrucken P_a, P_b, P_c, so betragen die Potentialdifferenzen in den drei Grenzflächen

$$E_{ab}' = RT\ln\frac{P_a}{P_b}, \qquad E_{bc}' = RT\ln\frac{P_b}{P_c},$$

$$E_{ca}' = RT\ln\frac{P_c}{P_a},$$

ihre Summe also

$$E_{ab}' + E_{bc}' + E_{ca}' = RT\ln\frac{P_a}{P_b}\cdot\frac{P_b}{P_c}\cdot\frac{P_c}{P_a} = RT\ln 1 = 0,$$

wie das Voltasche Spannungsgesetz verlangt.

Wir können noch sagen, daß das Zustandekommen einer solchen Potentialdifferenz in der Grenzfläche zweier Metalle sich physikalisch aus dem „Übergangsdruck" der Elektronen aus einem Metall in das andere erklärt, wobei dieser „Übergangsdruck" also das Analogon zu dem Elektronendampfdruck oder der Lösungstension bildet.

Den Übergang von diesen Formeln zu solchen, welche die für die thermoelektrischen Erscheinungen charakteristischen Wärmeentwicklungen enthalten, gewinnen wir nun auf folgende Weise. Durch Differentiieren der Gleichung für E' nach der Temperatur T ergibt sich der Temperaturkoeffizient von E' in der Form

$$\frac{dE'}{dT} = R\ln\frac{P_a}{P_b} + RT\frac{d\ln\frac{P_a}{P_b}}{dT}.$$

Nun ist

$$R\ln\frac{P_a}{P_b} = \frac{E'}{T};$$

ferner folgt aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, falls für den Dampfdruck die Gasgesetze gelten

$$\frac{d\ln P_a}{dT} = \frac{q_a}{RT^2},$$

worin q_a die Verdampfungswärme der Elektronen beim Verdampfen aus dem Metall A heraus bedeutet. Ebenso ist

$$\frac{d\ln P_b}{dT} = \frac{q_b}{RT^2},$$

worin q_b die entsprechende Bedeutung hat. Also ist

$$RT\frac{d\ln\frac{P_a}{P_b}}{dT} = \frac{q_a - q_b}{T} = \frac{q}{T}.$$

Also ergibt sich

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{E' + (q_a - q_b)}{T} = \frac{E' + q}{T}.$$

$E' + q$ aber kann offenbar nichts anderes bedeuten, als die absorbierte Peltierwärme π, denn beim Übergang der Elektrizitätseinheit durch die Grenzfläche zweier Metalle wird einerseits die elektrische Arbeit E', andererseits die Übergangswärme q absorbiert, die den Elektronen wie jeder anderen chemischen Molekülgattung, ganz abgesehen von ihrer elektrischen Ladung, zukommt. Wir haben also

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T},$$

d. h. der Temperaturkoeffizient der Potentialdifferenz in der Berührungsstelle der beiden Metalle ist gleich der Peltierwärme, dividiert durch die absolute Temperatur.

Daß die Peltierwärme sich aus einem elektrischen und einem nichtelektrischen Anteil zusammensetzt, ist zuerst von H. A. Lorentz[1]) gezeigt worden. Nach ihm ist die Peltierwärme

$$\pi = E' + \left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_b,$$

worin die Indizes a und b sich auf das Metall A und das Metall B beziehen. Die Größe

1) Wied. Ann. **38**, 593, 1889.

$\left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)$ hat hier folgende Bedeutung. Ihr Temperaturkoeffizient $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right) = w$ bedeutet die spezifische Wärme der Elektrizität, d. h. die Wärmemenge, die man einem Metall, um es um einen Grad zu erwärmen, mehr zuführen muß, wenn es die Elektrizitätseinheit enthält, als wenn es ungeladen ist. Dementsprechend ist

$$\frac{\partial U'}{\partial e} = \int_0^T w\, dT,$$

die gesamte Wärme, die dem Metall beim Erwärmen von 0^0 auf T^0 mehr zugeführt werden muß, wenn es mit der Elektrizitätseinheit geladen ist. Ganz entsprechend schreibt Planck[1]):

$$\pi = E' + (w_a - w_b),$$

worin $a = \frac{\partial U'}{\partial e}$ als elektromolekulare Energie bezeichnet wird. Nach dem Obigen ist also die Differenz

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_b = w_a - w_b = q_a - q_b,$$

also gleich der Differenz der Verdampfungswärme der Elektronen in den Metallen A und B.

Betrachten wir nunmehr einen geschlossenen thermoelektrischen Kreis, bestehend aus zwei

Metallen A und B, deren eine Lötstelle sich auf der Temperatur $T + dT$, deren andere auf der Temperatur T befinde. Dann ist die allgemeinste Annahme über die elektromotorischen Kräfte in diesem Kreise die, daß sowohl in den Berührungsflächen der Metalle wie im Temperaturgefälle derselben Potentialdifferenzen vorhanden seien. Bezeichnen wir den Potentialsprung in der Lötstelle der Metalle bei der Temperatur T mit E', bei der Temperatur $T + dT$ mit $E' + dE'$, so kommt im ganzen Kreise zur Wirksamkeit nur ihre Differenz dE', da sie entgegengesetzt gerichtet sind. Die Summe der beiden Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle beider Metalle sei mit dE'' bezeichnet. Dann ist die gesamte, meßbare thermoelektrische Kraft

$$dE = dE' + dE''.$$

1) Wied. Ann. **36**, 624, 1889.

Die Größe dE', die Differenz der Potentialdifferenzen in den beiden Lötstellen, ist aber die oben auf Grund der Elektronentheorie thermodynamisch berechnete. Für sie hatte sich uns ergeben

$$dE' = \pi \frac{dT}{T}$$

Nach der allgemeinen, von W. Thomson (Lord Kelvin) entwickelten Theorie ist aber auch die gesamte thermoelektrische Kraft

$$dE = \pi \frac{dT}{T}.$$

Die Kombination dieser beiden Gleichungen führt also zu dem Schluß, daß dE'', die Differenz der Summen der Potentialdifferenzen, im Temperaturgefälle gleich Null sein müßte. Diese Bedingung kann entweder dadurch erfüllt werden, daß zwar in dem Temperaturgefälle sowohl des Metalls A wie des Metalls B eine Potentialdifferenz vorhanden ist, daß aber beide gleich sind und sich aufheben; oder es müßten beide für sich gleich Null sein. Vom Standpunkt der Elektronentheorie ist beides gleich unwahrscheinlich. Zunächst werden die Elektronen von dem Metall infolge ihrer erhöhten kinetischen Energie von der Stelle höherer Temperatur zu der niederer getrieben, was eine elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle herbeiführt. Diese würde nun allerdings für alle Metalle gleich sein, wenn nicht auch auf die Elektronen in den Metallen Kräfte molekularer Natur wirkten, die auch von der Temperatur abhängen und zwar in verschiedenen Metallen in verschiedener Weise. Solche Kräfte auf die Elektrizität haben wir aber in der Tat anzunehmen und sind auch der thermodynamischen Theorie zugrunde gelegt, in den erwähnten Theorien von H. A. Lorentz und Planck z. B. entsprechen ihnen die mit dem Übergang der Elektrizität vom Metall A in das Metall B verbundenen Wärmetönungen

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_a - \left(\frac{\partial U'}{\partial e}\right)_b,$$

bzw. $w_a - w_b$, d. h. ein Teil der Peltierwärme, bilden; auch ihre für die verschiedenen Metalle verschiedenen Temperaturkoeffizienten treten in dieser Theorie auf. Dann aber können die Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle der Metalle nicht wohl Null und auch nicht einander gleich sein.

Somit erscheinen die beiden Gleichungen

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T} \quad \text{und} \quad \frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$$

nicht miteinander vereinbar. Dieser Widerspruch tritt hier nicht zum erstenmal auf. In seiner ersten Arbeit über Thermoelektrizität hat H. A.

Lorentz[1]) mit Hilfe seines bekannten Übertragungsprozesses in einem Kreise, in dem Metalle mit Temperaturgefälle nicht vorkommen, ebenfalls die Gleichung $\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T}$ abgeleitet. Er glaubt sie hier mit der Thomsonschen Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$ nicht in Widerspruch, weil er dort annimmt, daß im Temperaturgefälle keine Potentialdifferenzen existierten. In seiner späteren Arbeit[2]) hat er diesen Standpunkt verlassen. Nachgehend einem von Budde[3]) gemachten Hinweis, zieht er noch eine Wärmeentwicklung, die dem Übergang der Elektrizität aus dem Innern in die Oberfläche des Metalls entspricht, in Rechnung, und findet so

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi - (k_a - k_b)}{T},$$

worin k_a und k_b die erwähnten Wärmetönungen für die Metalle A und B darstellen.

Im Lichte der oben entwickelten Elektronentheorie würde dieser Wärmetönung k die Verdampfungswärme der Elektronen oder richtiger ein Bruchteil derselben entsprechen. Dann ist aber auch zu bedenken, daß an der Grenze Metallvakuum ein Sitz einer Potentialdifferenz ist. Haben wir also ein Metall, dessen Enden auf der Temperatur $T + dT$ und T gehalten werden, so liegen die Verhältnisse folgendermaßen:

Um definierte Zustände zu haben, denken wir uns den mit den unterbrochenen Linien umzogenen Raum nicht als Vakuum, sondern mit Elektronen vom Druck p erfüllt. Dann entspricht dieser Kreis durchaus einem gewöhnlichen Thermoelement, nur ist in ihm das eine Metall durch den mit Elektronen erfüllten Raum. Wir haben daher folgende Potentialdifferenzen: Eine an der Grenzfläche des Metalls bei der Temperatur T; nach dem Obigen ist sie gleich

$$E' = R\,T\,ln\,\frac{P}{p};$$

eine entsprechende befindet sich an der zweiten Grenzfläche des Metalls gegen den mit Elektronen erfüllten Raum bei der Temperatur $T + dT$. Dazu kommt noch die Potentialdifferenz im Temperaturgefälle des Elektronenraumes. Die Wärmetönung beim Übergang der Elektrizitätseinheit und dem Metall A in den mit Elektronen erfüllten Raum setzt sich zusammen aus der gegen die in der Grenzfläche sitzende Potentialdifferenz E' geleisteten elektrischen Arbeit und der Verdampfungswärme q_a; ihre Summe $E' + q_a$ entspricht durchaus der Peltierwärme. Zwischen den Enden eines Metalls, die sich auf verschiedenen Temperaturen befinden, haben wir also drei Potentialdifferenzen, die beiden an den Endflächen und die eine im Temperaturgefälle des Metalls. Setzt Lorentz mit Budde also eine Wärmetönung beim Übergang der Elektrizität vom Innern des Metalls in dessen Oberfläche in Rechnung, so wären auch die in dieser Grenzfläche befindlichen Potentialdifferenzen in Rücksicht zu ziehen. Unsere speziellere, aber auch anschaulichere Vorstellung ergibt auf jeden Fall bei Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse die Gleichung $\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T}$.

Es ist ja schon an und für sich auffällig, daß die übliche, auf W. Thomson (Lord Kelvin) zurückgehende thermodynamische Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen dieselbe Formel für den Temperaturkoeffizienten der gesamten thermoelektrischen Kraft ergibt, nämlich $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$, ganz gleich, ob man die Thomsonwärme in Rücksicht zieht oder nicht. Um kurz daran zu erinnern, besteht diese Ableitung ja im folgenden: Bezeichnen σ_a und σ_b die von W. Thomson sogenannte spezifische Wärme der Elektrizität, $\sigma_a dT$ und $\sigma_b dT$ also die Thomsonwärme in den Metallen A und B, π die Peltierwärme bei der Temperatur T, $\pi + d\pi$ entsprechend bei der Temperatur $T + dT$, so verlangt der erste Hauptsatz die Gleichheit der thermoelektrischen Arbeit und der Summe aller Peltier- und Thomsonwärmen

$$dE = d\pi + (\sigma_a - \sigma_b)\,dT; \qquad (1)$$

den zweiten Hauptsatz $\int \frac{dQ}{T} = 0$ wendet dann W. Thomson an, indem er setzt

$$\frac{\pi + \frac{d\pi}{dT}\,dT}{T + dT} = \frac{\pi}{T} + \frac{(\sigma_a - \sigma_b)\,dT}{T}$$

oder

$$\frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} + \sigma_a - \sigma_b = 0. \qquad (2)$$

Die Kombination von Gleichung (1) und (2) gibt dann $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$; also die Thomsonwärmen fallen ganz heraus. Man bekommt — dies entspricht der ursprünglichen Clausiusschen Theorie, wenn man π mit E' identifiziert — dieselbe Gleichung, wenn man von vornherein die Thomsonwärmen vernachlässigt. Da dies mit einer Negierung der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle identisch ist, wird dann $dE = dE'$, also

1) H. A. Lorentz, Archiv. Néerland. **20**, 129, 1885.
2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **38**, 593, 1889.
3) Budde, Wied. Ann. **30**, 664, 1887.

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T}.$$

Da π die Wärmemenge bedeutet, welche allein durch die Vorgänge in den Lötstellen beim Durchgang der Elektrizitätseinheit von der Temperatur $T + dT$ auf T transportiert wird, so würde sich schon hieraus, wenn wir die Gleichung $dA = Q\frac{dT}{T}$ benutzen, worin dA die Arbeit bedeutet, die aus dem Transport der Wärmemenge Q von $T + dT$ auf T zu gewinnen ist, ergeben, daß die Differenz der beiden Potentialdifferenzen in den Lötstellen sein muß

$$dE' = \pi\frac{dT}{T}.$$

Ferner sei noch auf folgendes hingewiesen. Schreiben wir unsere Gleichung

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{\pi}{T} = \frac{E' + q}{T}$$

in der Form

$$E' = -q + T\frac{dE'}{dT},$$

so erkennen wir sie als speziellen Fall der allgemein von Helmholtz abgeleiteten Gleichung, nach der eine elektromotorische Kraft gleich der Wärmetönung ist, die dem Prozeß entspricht, plus dem Produkt aus absoluter Temperatur mal dem Temperaturkoeffizienten derselben elektromotorischen Kraft. Schreiben wir die Thomsonsche Gleichung ebenso

$$E' = -q + T\frac{dE}{dT},$$

so ist sie damit nicht in Einklang zu bringen, außer wenn $dE = dE'$.

Es sind öfters Bedenken gegen die Thomsonsche Behandlung der Thermoelektrizität erhoben, weil die Voraussetzung der Anwendbarkeit der Thermodynamik in der erwähnten Form, der Reversibilität der betrachteten Vorgänge, nur zum Teil zutreffe.

W. Thomson selbst drückt in der zitierten Abhandlung Zweifel darüber aus, ob der zweite Hauptsatz in der Form $\int\frac{dQ}{T} = 0$ anzuwenden sei auf die Vorgänge im Temperaturgefälle, daß sich dort der irreversible Vorgang der Wärmeleitung über die als reversibel betrachteten Wärmeentwicklungen superponiere. Diese Zweifel sind später wiederholt hervorgehoben und scheinen zunächst in der Tat einer gewissen inneren Berechtigung nicht zu entbehren. Einer eingehenden Diskussion ist die Rolle der Wärmeleitung bei den thermoelektrischen Erscheinungen von Boltzmann[1]) unterworfen; allein seine Arbeit enthält weniger die Erörterung der prinzipiellen Frage, ob die thermoelektrischen Vorgänge unabhängig von der Wärmeleitung für sich als reversibel betrachtet werden können, als vielmehr die Formulierung des Problems unter der Voraussetzung, daß in dQ auch die durch Wärmeleitung vom wärmeren zum kälteren Körper übergehende Wärmemenge mitzurechnen sei; dies führt zu dem vorauszusehenden Resultate, daß dann $\int\frac{dQ}{T}$ nicht mehr gleich Null, sondern nur kleiner als eine gewisse angebbare Größe sein muß. Allein demgegenüber sind von vielen Autoren wohlbegründete Einwände erhoben, die für eine getrennte Behandlung der rein thermoelektrischen Phänomene von denen der Wärmeleitung sprechen, eine Auffassung, die auch Boltzmann keineswegs für ausgeschlossen, sondern sogar durch die in sich geschlossene Abrundung der bei ihrer Annahme gewonnenen Resultate für wohlberechtigt hält.

Für die Auffassung der thermoelektrischen Vorgänge als reversibler, durch die Wärmeleitung nicht gestörter, ist einerseits geltend gemacht, daß die Wärmeleitung von der Gestalt des Thermoelements abhängt, dessen elektromotorische Kraft dagegen nicht, was doch zu erwarten wäre, wenn bei der Berechnung auf Grund thermodynamischer Prinzipien die Wärmeleitung eine Rolle spielte. Ferner, wenn Boltzmann betont, daß die Energieverluste durch Wärmeleitung enger an die thermoelektrischen Phänomene gebunden seien als z. B. die Wärmeverluste an die Vorgänge in den Dampfmaschinen, so ist demgegenüber zu bedenken, daß genau in der gleichen Weise, wie die thermoelektrischen Erscheinungen mit dem irreversiblen Vorgang der Wärmeleitung, so die Vorgänge in den galvanischen Konzentrationselementen mit dem irreversiblen Vorgang der Diffusion verknüpft sind. In der Theorie der Konzentrationsketten sind jedoch niemals ernstliche Zweifel an der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik erhoben worden, und die zahlreichen experimentellen Bestätigungen der unter Voraussetzung der Reversibilität gewonnenen theoretischen Schlußfolgerungen haben die Berechtigung dieser Voraussetzung erwiesen. Hier ist stets mit Recht darauf hingewiesen, daß die thermodynamischen Schlußfolgerungen unabhängig von dem zeitlichen Verlauf der Erscheinungen sind; wir können uns stets die Operationen, welche

1) Boltzmann, Ber. d. k. Akad. zu Wien, math.-naturwissensch. Klasse, 2. Abt. **98**, 1258, 1887.

der thermodynamischen Behandlung unterworfen werden, so schnell vollzogen denken, daß die Energieverluste, bedingt durch die an endliche Zeiten gebundenen Diffusionsvorgänge, unter jede beliebige Grenze sinken. Welche Rolle der irreversible Vorgang in den elektrolytischen Ketten spielt, ist durchaus klargestellt: er kommt nicht in Betracht bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Ketten, er spielt dagegen eine sehr wesentliche Rolle bei den Polarisationserscheinungen, da bei ihnen die Konzentration an den Elektroden und somit die Polarisation eine Funktion der Zeit ist, deren Natur in weitem Maße aufgeklärt ist. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Thermoketten. Durch Verkürzen der Zeit des Fließens gegenüber der Stärke der thermoelektrischen Ströme können wir auch hier die irreversiblen Wärmeverluste als klein gegenüber den thermoelektrischen Effekten erhalten. Bei der Ableitung der thermoelektrischen Gleichungen ist mithin die Wärmeleitung ebensowenig in Rechnung zu setzen, wie die Diffusion bei der thermodynamischen Behandlung der Hydroketten. Dagegen spielt in analoger Weise die Wärmeleitung eine wesentliche Rolle bei den noch wenig untersuchten Polarisationserscheinungen der Thermoelemente, für welche, wie Nernst[1]) hervorgehoben hat, wegen der Gleichheit der Formeln für die Wärmeleitung und die Diffusion sich dieselben Gesetze ergeben. So erscheint auch hier die Berechnung der thermoelektrischen Kräfte als reinlich getrennt von der theoretischen Behandlung der Polarisationserscheinungen der Thermoelemente; nur für diese von der Zeit abhängenden Phänomene spielen die Wärmeleitung und die durch sie bedingten Energieverluste eine Rolle.

Aus diesem Grunde sind daher Bedenken gegen die Zulässigkeit der Thomsonschen Ableitung nicht zu erheben.

Trotzdem muß nach allem Obigen die Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$ als ebensogut begründet angesehen werden, wie die Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$. Dazu kommt, daß die Thomsonsche Gleichung zwar experimentell oft sich als recht angenähert erfüllt erwiesen hat, aber daß doch in vielen Fällen die Abweichungen die Beobachtungsfehler wohl überschreiten. Der einzige Ausweg, beide Gleichungen in Einklang zu bringen, nämlich die Gleich- oder Rücksetzung der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle der Metalle, ist aus den erwähnten Gründen nicht anwendbar. Erwähnt sei noch, daß die von Voigt[1]) gegebene Theorie, welche eine Oberflächenentropie in die Rechnung einführt, zunächst nicht, sondern nur unter Hinzunahme besonderer Annahme, die Thomsonsche Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T}$ ergibt.

So entstehen Zweifel, ob die Thomsonsche Formulierung der Vorgänge im Temperaturgefälle, die von den meisten späteren Theorien übernommen ist, den Tatsachen völlig gerecht wird. Mit dem oben eingeführten Begriff der Dampfspannung der Elektronen ist diese Frage nicht angreifbar, weil hier lediglich die Bewegung der Elektronen im Metall eine Rolle spielt. Doch sei auf folgendes hingewiesen. Die Frage nach der Größe der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle der Metalle ist nur ein spezieller Fall eines allgemeineren Problems, nämlich des sogenannten Ludwig-Soretschen Phänomens. Dies besteht bekanntlich darin, daß im Temperaturgefälle eines Lösungsmittels Konzentrationsverschiebungen des gelösten Stoffes stattfinden. Wie experimentell gezeigt ist, sind diese nicht nur bedingt durch die Zunahme des osmotischen Druckes mit der Temperatur $\left(\frac{dP}{dT}\right)$, sondern auch durch die Abhängigkeit molekularer Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit der Temperatur $\left(\frac{dk}{dT}\right)$. Bei elektrisch nicht geladenen gelösten Molekülen wird die Konzentration sich so einstellen, daß diese beiden Kräfte sich das Gleichgewicht halten. Bei elektrisch geladenen gelösten Stoffen, also bei den Ionen und Elektrolyten, worauf Nernst schon hinwies, und hier bei den Elektronen im Metalle kommen noch die mit der Verschiebung verbundenen elektrostatischen Kräfte hinzu, die beim Gleichgewicht den beiden anderen entgegengesetzt gleich sein müssen. Die nächste Aufgabe wäre also eine thermodynamische Theorie des Ludwig-Soretschen Phänomens, die Theorie der thermoelektrischen Kräfte im Temperaturgefälle würde sich daraus durch einfache Erweiterung leicht ergeben.

1) W. Nernst u. J. O. W. Barratt, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 668, 1904.

1) Wied. Ann. **67**, 707, 1899.

Göttingen, Januar 1909.

(Eingegangen 19. Januar 1909.)

Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität.

Von K. Baedeker.

Bei der Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen auf Grund der Elektronentheorie sind bisher zwei Wege eingeschlagen worden. Bei dem einen (z. B. Riecke, Drude, H. A. Lorentz) wurde der im ungeschlossenen Thermoelement stattfindende Vorgang beschrieben als ein Diffusionsstrom der geladenen Teilchen zufolge der Wärmebewegung, der Potentialdifferenzen in den Leitern hervorruft und dadurch einen elektrischen Strom erzeugt, der an jeder Stelle die mittlere Teilchendichte gerade wieder konstant erhält[1]). Die zweite Methode [z. B. J. J. Thomson[2])] geht direkt auf die Annahme zurück, daß den freibeweglichen Elektronen im Leiter die Eigenschaften eines idealen Gases zukommen, dessen an verschiedenen Stellen verschiedener Druck beim Zirkulieren eines Teilchenstroms Arbeit zu leisten vermag, die schließlich als elektrische Arbeit der Thermokraft in Erscheinung tritt.

Das Resultat beider Theorien ist im wesentlichen identisch. Die Thermokraft e pro Grad Temperaturdifferenz wird gefunden als Funktion der Teilchendichte n_A und n_B in den beiden Metallen, und zwar wird bei Beschränkung auf negative Teilchen nur einer Art (Elektronen)

$$e = f \cdot \frac{\alpha}{\varepsilon} \lg \frac{n_A}{n_B},$$

worin α der universelle Faktor der kinetischen Gastheorie ist, der, mit der absoluten Temperatur multipliziert, die mittlere kinetische Energie eines Teilchens ergibt, und ε die Ladung eines Teilchens. Der Zahlenfaktor f fällt in den verschiedenen Theorien im gleichen Grade verschieden aus, wie der des Verhältnisses von Wärme- zu Elektrizitätsleitung.

Die Ausdrücke für die Peltier- und Thomsonwärmen werden in den Theorien stets so gefunden, daß die von Lord Kelvin für ein reversibel arbeitendes Thermoelement aus der Thermodynamik abgeleiteten Beziehungen zutreffen. Die Elektronentheorie in dieser Gestalt verlangt also die Reversibilität, und in der Tat lassen sich wenigstens bei der zweiten (J. J. Thomsonschen) Form der Theorie, wie stets bei reversibeln Kreisprozessen, alle Phasen des Vorgangs als Durchgänge durch Gleichgewichtszustände auffassen.

Auch die im folgenden zu gebende Theorie schlägt, auf anderer Grundlage, diesen Weg ein. Sie sucht die Vorgänge der Thermoelektrizität zu begründen auf den Erscheinungen der Emission negativer Elektrizität durch glühende Leiter, der Thermionik nach Richardsons[1]) Bezeichnungsweise.

Negative Elektrizität, und zwar in Elektronenform, wird von glühenden Leitern spontan abgegeben, und zwar ist, im Gegensatz zur positiven Elektrizität, hier die abgegebene Menge pro cm² nur Funktion der Temperatur und der Natur des Leiters. Richardson berechnete die Vorgänge als ein direktes Austreten der freien Leitungselektronen aus dem Metall infolge der Wärmebewegung, H. A. Wilson[2]) sah in ihnen ein Verdampfen negativer Elektrizität von der Leiteroberfläche, das thermodynamisch zu behandeln war. Beide Methoden, die sich durchaus nicht ausschließen, ergaben für die Menge der pro sec und cm² abgegebenen Elektrizität dieselbe Temperaturfunktion. Nach Wilson kommt also der negativen Elektrizität über der Leiteroberfläche stets ein gewisser, allerdings bei niederer Temperatur nur unmerklich kleiner Dampfdruck zu, dessen Größe sich eindeutig aus der Größe des negativen Sättigungsstroms angeben läßt. In einem Hohlraum im Innern eines erhitzten Metalls herrscht dieser Dampfdruck, und man muß konsequent den dort vorhandenen Elektronen die Eigenschaften eines idealen Gases zuschreiben. Übrigens zeigte Richardson, daß unter den aus einem glühenden Metall austretenden Elektronen die Geschwindigkeiten nach Größe und Richtung gerade so verteilt sind, wie unter den Molekülen eines Gases gleicher Temperatur. — Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß die hier benutzten Begriffe bereits ihr vollständiges Analogon hatten in der von Nernst eingeführten elektrolytischen Lösungstension und dem osmotischen Druck der Ionen.

Wir wollen diese Vorstellungen anwenden auf ein Thermoelement aus zwei Metallen A und B, deren Kontaktstellen die absoluten Temperaturen T und $T+dT$ haben mögen. Die Dampfdrucke der Elektrizität über den beiden Metallen seien π_A und π_B. Anstatt nun die Elektrizität im Innern des Thermoelements zirkulieren zu lassen, denken wir uns die einem Mol entsprechende Elektrizitätsmenge $F = 9650$ elm. cgs dem Metall A bei T entnommen, und führen mit ihr einen reversibeln Kreisprozeß im Sinne des folgenden Schemas zwischen den im Thermoelement vorhandenen Temperaturen und Drucken aus:

1) Diese Theorie ist ausführlich wiedergegeben durch J. Kunz, Phil. Mag. (6) **16**, 767, 1908.

2) Korpuskulartheorie der Materie, deutsch von Siebert (1908), S. 75.

1) Phil. Mag. (6) **20**, 173, 1910, ist die neueste einer größeren Reihe von Arbeiten Richardsons über den Gegenstand.

2) Vgl. Jahrb. d. Rad. 1, 302, 1904.

$$\begin{array}{ccc} T,\ \pi_A & \xleftarrow{\text{IV}} & T+dT,\ \pi_A+d\pi_A \\ \downarrow \text{I} & & \uparrow \text{III} \\ T,\ \pi_B & \xrightarrow{\text{II}} & T+dT,\ \pi_B+d\pi_B \end{array}$$

Am Schluß führen wir sie dem Metall A wieder zu. Während jeder Phase dieses Vorgangs ist dabei die Überführung in eine entsprechende Stelle des Thermoelements gleichfalls reversibel ausführbar. Ist, wie wir ausdrücklich und hier ohne Beweis annehmen, der thermoelektrische Prozeß als solcher auch umkehrbar, so muß dann die maximale Arbeit bei dem gedachten Vorgang und bei dem wirklich erfolgenden gleich sein, da sie nur von den Temperaturen selbst abhängt.

Die Arbeit, die das System bei der Entnahme der Elektrizitätsmenge F leistet, ist RT, wenn R die Gaskonstante $8{,}316 \cdot 10^7$ erg/Grad ist; sie wird am Schluß des Prozesses wiedergewonnen, bleibt also unberücksichtigt. Weiterhin sind aber während der vier Phasen des Vorgangs folgende Arbeiten vom System zu leisten (Annahme $\pi_A > \pi_B$):

I. Isotherme Ausdehnung zum Druck π_B

Arbeit: $$+ RT \lg \frac{\pi_A}{\pi_B};$$

II. Erwärmung auf $T+dT$ bei konstantem Druck

Arbeit: $$+ R\,dT,$$

dann Kompression auf den Druck $\pi_B + d\pi_B$

Arbeit: $$- RT \frac{d}{dT} \lg \pi_B \cdot dT;$$

III. isotherme Kompression zum Druck $\pi_A + d\pi_A$

Arbeit: $$+ RT \lg \frac{\pi_B}{\pi_A} + \frac{d}{dT} RT \lg \frac{\pi_B}{\pi_A} \cdot dT$$

$$= - RT \lg \frac{\pi_A}{\pi_B}$$

$$- \left[R \lg \frac{\pi_A}{\pi_B} + RT \frac{d}{dT} \lg \frac{\pi_A}{\pi_B} \right] dT;$$

IV. Abkühlung auf T bei konstantem Druck

Arbeit: $$- R\,dT,$$

dann isotherme Ausdehnung bis zum Druck π_A

Arbeit: $$RT \frac{d}{dT} \lg \pi_A \cdot dT.$$

Die Summe aller dieser Arbeiten wird gleich der elektrischen Arbeit gesetzt, die bei Zirkulation der Elektrizitätsmenge F im Element verfügbar wäre, also, wenn e die Thermokraft pro Grad ist, gleich $eF\,dT$. Es ergibt sich

$$eF\,dT = R \lg \frac{\pi_A}{\pi_B} dT$$

und

$$e = \frac{R}{F} \lg \frac{\pi_A}{\pi_B}$$

als Ausdruck der thermoelektrischen Kraft pro Grad Temperaturdifferenz.

Formell stimmt diese Gleichung sehr nahe überein mit den nach den eingangs erwähnten Methoden gefundenen. Wenn wir statt des Faktors $\frac{R}{F}$ den Wert $\frac{2\alpha}{3\varepsilon}$ setzen, der, wie die Elektronenlehre zeigt, mit ihm übereinstimmt, und wenn das Verhältnis der Elektronendampfdrucke der zwei Metalle gleich dem ihrer Elektronenkonzentrationen gesetzt werden kann (was sicher nur bedingt zutrifft), so erhalten wir z. B. aus unserem Ausdruck den H. A. Lorentzschen

$$e = \frac{2\alpha}{3\varepsilon} \lg \frac{\pi_A}{\pi_B}.$$

Es sei bemerkt, daß nach unserer Betrachtungsweise der Peltiereffekt direkt gegeben sein muß als die Arbeit beim Übergang der Elektrizitätsmenge 1 aus dem Metall A nach B, also als

$$\frac{RT}{F} \lg \frac{\pi_A}{\pi_B}.$$

Analog erhält man die Thomsonwärmen aus den Gliedern II und IV der vorher ausgeführten Rechnung, wenn man zu den dort gegebenen Ausdrücken für die Arbeiten noch die bei der Erwärmung zugeführten Energiemengen hinzufügt (die für beide Metalle gleich sind). Man übersieht, daß die Differenz der so berechneten Thomsonwärmen in A und B gleich wird dem Ausdruck $T \frac{de}{dT}$, ebenso wie die Peltierwärmen in Übereinstimmung sind mit Te; es sind also die Forderungen der Kelvinschen Theorie erfüllt, wie ja auch für einen reversibeln Prozeß zu verlangen ist.

Zur Diskussion des gewonnenen Ausdrucks der Thermokraft wären nun die auf thermodynamischem Wege, nach H. A. Wilson also aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung sich ergebenden Beziehung für die Dampfdrucke selbst einzusetzen. Man würde so eine Gleichung für die thermoelektrische Kraft in Abhängigkeit von der Temperatur finden, die außer den ausdrücklich gekennzeichneten Hypothesen nur die Sätze der Thermodynamik enthält.

Von den dabei abzuleitenden Beziehungen sei vorläufig nur eine angeführt, die ein gewisses Interesse hat, weil sie die viel diskutierte Frage

der elektrischen Eigenschaften der Legierungen in ein neues Licht rückt. Nach bekannten Sätzen über den Dampfdruck wird dieser in starkem Maße beeinflußt, zumeist erniedrigt durch gelöste Substanzen. Nach unserer Formel werden wir demnach von solchen Legierungen, die als Lösungen anzusehen sind, erwarten, daß eine entsprechende Wirkung auf die thermoelektrische Kraft auftritt. Eine solche ist in der Tat bei der ersten systematischen Untersuchung über die Thermokraft der Legierungen, die von E. Rudolfi[1]) in diesem Jahr veröffentlicht wurde, gefunden worden.

Für verdünnte Lösungen würden wir weiter, allerdings nur in den Fällen, wo die gelöste Substanz selbst keinen merklichen Anteil zum Dampfdruck liefert, erwarten müssen, daß die thermoelektrische Kraft der Lösung gegenüber dem lösenden Metall proportional ist der molekularen Konzentration der Lösung. Bei der thermoelektrischen Kraft läßt sich nun allerdings vorderhand wegen der nicht auf diesen Zweck hingerichteten Messungen dieser Satz noch nicht verifizieren. Nun ist aber zwischen thermoelektrischer Kraft und Leitvermögen ein weitgehender Parallelismus anzunehmen durch die gemeinsame Abhängigkeit beider von der Elektronenkonzentration; auch hat Rudolfi diese stets vorhandene Analogie in seinen Beobachtungsergebnissen betont. Für das elektrische Leitvermögen der Legierungen ist nun aber schon mehrmals versuchsweise der empirische Satz aufgestellt worden, daß für verdünnte Lösungen eine Erniedrigung des Leitvermögens proportional der molekularen Konzentration des gelösten Stoffes erfolge[2]).

Eine genauere Ausführung dieser Beziehungen, und einige weitere Gesichtspunkte, die sich durch den Vergleich unserer thermodynamischen mit der kinetischen Betrachtungsweise des Vorgangs der Elektrizitätsabgabe glühender Leiter ergeben, soll später gegeben werden.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 65, 1910.
2) Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 156, 1909, und besonders Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 545, 1902.

(Eingegangen 8. August 1910.)

Beobachtungen über die Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit auf dem Eiffelturm.

Von Th. Wulf.

Nachdem die Untersuchungen über den Ursprung der γ-Strahlen in der Nähe des Erdbodens durch die Arbeiten besonders des letzten Jahres zu einem vorläufigen Abschluß gekommen zu sein scheinen, erübrigt es jetzt, die Strahlung in den höheren Schichten der Atmosphäre zu untersuchen. Soweit mir bekannt, liegen erst zwei Arbeiten aus dem letzten Jahr darüber vor, die von Gockel[1]) und Bergwitz[2]). Während Gockel nur eine geringe Abnahme der Strahlung in der Höhe bemerken konnte, fand Bergwitz eine sehr starke Abnahme. Ich benutzte daher gern eine Gelegenheit, die ich dem liebenswürdigen Bemühen der Herren Prof. Violle und Langevin in Paris verdanke, um während der letzten Osterwoche einige Tage auf der Spitze des Eiffelturms zu beobachten. Den genannten Herren wie auch der Verwaltung des Eiffelturms sei auch an dieser Stelle für das bereitwillige Entgegenkommen bestens gedankt.

Der Apparat befand sich in einer Höhe von fast 300 m. Wenn auch diese Erhebung bei weitem nicht an jene heranreicht, welche dem Ballon zugänglich ist, so glaubte ich doch, daß diese Beobachtungen die im Ballon gemachten in einigen Beziehungen bestätigen und ergänzen können. Vor allem kommt hier in Betracht, daß man im Ballon sich niemals längere Zeit an demselben Ort und in derselben Höhe halten kann; kommen nun noch Regen und Wolken und wirkliche zeitliche Schwankungen dazu, so wird es stets außerordentlich schwierig bleiben, die erhaltenen Resultate auf einen bestimmten Einfluß zurückzuführen, wohingegen man auf dem Eiffelturm beliebig lange und an derselben Stelle zeitliche Schwankungen oder den Einfluß verschiedener meteorologischer Faktoren beobachten kann. Als besonders günstiger Umstand kommt noch hinzu, daß man in den Registrierungen, die dort beständig ausgeführt werden, eine zuverlässige Angabe der wichtigeren meteorologischen Phänomene besitzt. Für gütigst angefertigte Kopien dieser Aufzeichnungen bin ich Herrn Dongier vom Bureau central météorologique de France zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Die Beobachtungen auf dem Eiffelturm dauerten 4 Tage, konnten aber aus äußeren Gründen nur von 11^{ham}—5^{hpm} vorgenommen werden. Sie wurden eingeschlossen durch einen Beobachtungstag vorher und nachher in der Nähe des Turms am Boden, und diese selbst durch Beobachtungen hier in Valkenburg, die nur durch ca. 12 Stunden für die Reise unterbrochen waren. Hier folgen zunächst die Beobachtungsresultate als Tagesmittel:

1) Gockel, diese Zeitschr. **11**, 280, 1910.
2) K. Bergwitz, Die γ-Strahlung des Erdkörpers und ihr Anteil an der spontanen Ionisierung der Atmosphäre. Habilitationsschrift, Braunschweig 1910, S. 37 ff.

Datum	Ort	Ionen ccm sec
28. März	Valkenburg	22,5
29. „	Paris, Boden	17,5
30. „	„ Eiffelturm	16,2
31. „	„ „	14,4
1. April	„ „	15,0
2. „	„ „	17,2
3. „	„ Boden	18,3
4. „	Valkenburg	22,0

Daraus ergeben sich als Mittelwerte für die drei Orte

	Ionen ccm · sec
Valkenburg	22,25
Paris Boden	18,0 „
Paris Eiffelturm . .	15,7 „

Der benutzte Apparat war derselbe, an welchem ich früher die Trennung der äußeren Strahlung von der Strahlung der Gefäßwände durchgeführt hatte. Bringt man diese Eigenstrahlung auch hier überall in Abzug, so erhält man als ausschließliche Wirkung der von außen eindringenden Strahlung:

	Ionen ccm · sec
Valkenburg	10
Paris Boden	6 „
Paris Eiffelturm	3,5 „

Zunächst fällt auf, daß die durchdringende Strahlung in Paris merklich geringer ist als hier in Valkenburg. Mit Rücksicht auf den uralten Kulturboden der französischen Hauptstadt und das rings den Apparat umgebende Häusermeer kann man dieses Resultat auf dieselbe Linie stellen, wie die Beobachtung, daß nach früheren Beobachtungen des Verf.[1]) in verschiedenen Ziegelsteinbauten die Strahlung um so schwächer war, je älter die Bauwerke.

Was dann die Änderung der Strahlung mit der Höhe betrifft, so sinkt dieselbe in fast 300 m Höhe nicht einmal auf die Hälfte. Unter der Annahme, daß die γ-Strahlung auch in den höheren Schichten nur vom Boden ausgeht und daß sie nach etwa 80 m Luftweg auf die Hälfte reduziert ist, dürften in 300 m Höhe nur noch wenige Prozente der Strahlung am Boden übrig bleiben.

Man wird vielleicht einwenden, daß die Eisenmassen des Turmes, durch das starke Erdfeld in der Höhe negativ geladen, sich mit den Zerfallsprodukten des Radiums bedecken und durch ihre eigene γ-Strahlung die geringe Abnahme der Strahlung mit der Höhe vortäuschen. Die Berechtigung dieses Einwandes ist von vornherein nicht zu leugnen; ich glaube aber nicht, daß dieser Umstand genügend wirksam ist, um die Abweichung zu erklären. Denn einmal ziehen negativ geladene Körper nach den Versuchen von Eve[1]) die Induktionen nur aus einem Bereich von 40 bis 80 cm an sich. Da aber die Gesamtwirkung der γ-Strahlen, welche aus der Atmosphäre kommen, schon klein ist, so ist nicht einzusehen, welchen Unterschied es machen soll, wenn ein geringer Teil dieser Produkte eine geringe Ortsverschiebung erfährt. Dazu kommt dann, daß diese Anhäufung nur an der Außenseite des Turmes, besonders an den vorspringenden Spitzen und Kanten, erfolgen kann. Es können aber gerade von dort ausgehende Strahlen den Apparat im Innern nur erreichen, nachdem sie ganz beträchtlich dicke Eisenteile durchsetzt haben, wodurch eine etwaige Verstärkung durch größere Nähe reichlich ausgeglichen wird. Immerhin könnte man bei längerem Aufenthalte dort einen Draht aktivieren und die Wirkung seiner γ-Strahlen auf den Apparat untersuchen.

Obwohl daher die angeführten Resultate nicht als abschließend angesehen werden können, so darf man ihnen doch wegen der vier Beobachtungstage, der festen Lage des Apparates und der guten Übereinstimmung der einschließenden Werte neben den Ballonbeobachtungen einige Zuverlässigkeit zusprechen. Auch Gockel (l. c.) schließt aus seinen, allerdings durch Unwetter einigermaßen gestörten Beobachtungen, daß die Abnahme der Strahlung in der Höhe zwar vorhanden, aber nur schwach ist. Bergwitz (l. c.) hat zwar eine stärkere Abnahme gefunden, aber erst in größeren Höhen.

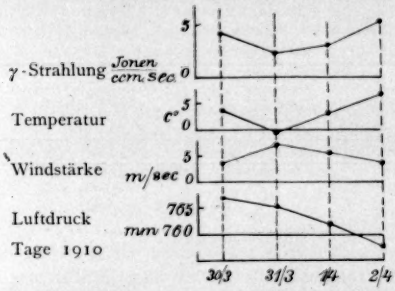
Die bisher gemachten Versuche verlangen daher entweder außer der Erdrinde noch eine andere Quelle für die γ-Strahlen in den höheren Luftschichten oder eine wesentlich schwächere Absorption durch die Luft, als bisher angenommen wird.

Wie die Tabelle zeigt, war die Strahlung auf dem Eiffelturm nicht konstant, sondern Schwankungen unterworfen, die von derselben Größenordnung sind wie in der Nähe des Erdbodens. Um für eine Erklärung wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, sind in folgender Figur die Schwankungen der γ-Strahlung mit denjenigen des Luftdrucks, der Temperatur und der Windstärke zusammengestellt. Alle Angaben sind Mittelwerte, welche aus den sorgfältig überwachten Registrierungen auf dem Eiffelturm selber stammen. Sie erstrecken sich jedesmal über dieselbe Zeit wie die Beobachtungen der γ-Strahlung.

Während die γ-Strahlung nach einem Minimum am zweiten Tage am dritten und vierten

1) Th. Wulf, diese Zeitschr. 10, 998, Tab. 1, 1909.

1) Eve, Philos. Mag. 10, 98, 1905.



bedeutend anstieg, war der Luftdruck beständig am Sinken von 767 über 765, 762 nach 758 mm. Wenn man daher schon aus diesen wenigen Beobachtungen einen Schluß ziehen soll, so muß man sagen, daß ein Einfluß des Luftdrucks sich entweder bis in diese Höhen nicht bemerklich macht, oder daß er in diesem Fall durch andere Einflüsse überdeckt war. Dagegen tritt der Einfluß der Temperatur sehr deutlich hervor und würde dahin zu erklären sein, daß steigende Temperatur (also auch aus dem Boden aufsteigende Luft) die γ-Strahlung auch noch in der Höhe des Eiffelturms verstärkt.

Beide, Temperatur und γ-Strahlung, verlaufen dann spiegelbildlich zur Windstärke. Die Windrichtung war beständig N mit geringen vorübergehenden Neigungen nach NNO. Ein Vergleich mit der Vertikalkomponente des Windes war leider nicht möglich, da dieselbe zurzeit nicht registriert wurde.

Für die Erklärung des Ursprungs der γ-Strahlen wäre es von großer Bedeutung gewesen, den täglichen Gang der Strahlung in der Höhe festzustellen, um so mehr, als der Ballon mit seinen beständigen Ortsveränderungen wohl nicht leicht zuverlässige Resultate über diesen Punkt liefern wird. Zeit und Umstände erlaubten mir diese Beobachtung nicht. Jedoch wird Herr Dongier in Paris die Beobachtungen fortsetzen.

Schließlich sei es erlaubt, noch einige Bemerkungen über den Apparat hier anzufügen. Inzwischen ist es nämlich den fortwährenden Bemühungen der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig gelungen, auch den Apparat mit einfacher Wand vollkommen gasdicht zu machen. Die Seitenplatten sind fest verlötet, beim Mikroskop haben wir auf die Schlittenverschiebung verzichtet und das Rohr ebenfalls fest eingelötet, da ja eine etwaige Ungleichheit der beiden Ausschläge die Genauigkeit in keiner Weise beeinträchtigt. Die unvermeidlichen beweglichen Teile, die Vorrichtung zum Laden und zum Austrocknen sind noch einmal durch eine abschraubbare Kappe mit gefettetem Lederring abgedichtet.

Die untere Fadenbefestigung mittels eines elastischen Quarzbügels und Temperaturkompensation ist jetzt auch an diesem Instrument durchgeführt. Und die Versuche von Gockel und Bergwitz (l. c.) haben gezeigt, daß jetzt anch die Ablesung im Ballon ohne Schwierigkeit vorgenommen werden kann. Zu demselben Zweck sind alle Wände aus so festem Material genommen, daß sie den bei Ballonfahrten vorkommenden Schwankungen des Luftdrucks standhalten können. Endlich sind auch die Bewegungen der Fäden durch Luftströmungen im Innern, die anfangs die Ablesungen bei diesem Instrument sehr erschwerten, mit den letzten Einrichtungen völlig beseitigt.

Die Scharfeinstellung der Fäden erfolgt nur mehr durch Ausziehen des Okulars. Es ist zwar damit eine kleine Änderung der Vergrößerung verbunden. Da aber die Eichung in derselben Weise vorgenommen wird, so bedingt das keinen Fehler in den Ablesungen. Die von Herrn Bergwitz (l. c.) betonte Schwierigkeit, die Objektivgläser luftdicht einzusetzen, haben wir nicht gefunden.

Valkenburg, Holland-L., Phys. Institut des Ignat.-Koll., 14. August 1910.

(Eingegangen 17. August 1910.)

PHYSIKALISCHE TECHNIK.

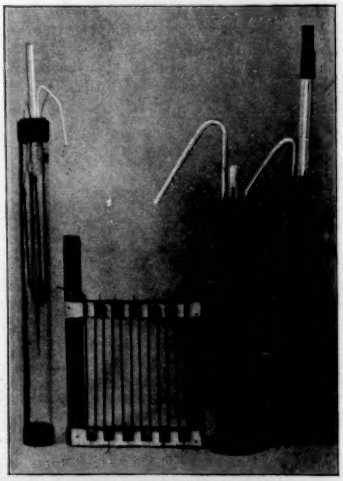
Leicht herstellbare Starkstromwiderstände.

Von Manne Siegbahn.

Wie gut ein physikalisches Institut ausgerüstet sein möge, gibt es doch immer Gelegenheiten, wo vorhandene Starkstromwiderstände nicht ausreichen. Es beruht dies auf der naheliegenden Ursache, daß Widerstände für stärkere Ströme nicht auch hinreichende Ohmzahl für schwächere Ströme haben können. Die Widerstände sind somit im allgemeinen auf ein sehr beschränktes Stromgebiet angewiesen.

Für das praktische Laboratorium habe ich seit einiger Zeit einige leicht herstellbare Widerstände probiert. Beim Arbeiten im Laboratorium ist immer Wasserkühlung leicht zu bekommen, was

für die Verringerung des Widerstandsmaterials außerordentlich nützlich ist. Durch wassergekühlte Manganindrähte (von 11,4 Ω/met) kann man sehr gut Ströme bis 5 Amp. senden, obgleich sie bei gewöhnlicher Luftkühlung nicht mehr als höchstens 1 Amp. vertragen können. Die Konstruktion der Widerstände ist aus der Figur ersichtlich.



Der dünne Widerstandsdraht aus Manganin (11,4 Ω/met) ist an zwei dicke Kupferdrähte angelötet und auf die innere Glasröhre gewickelt. Diese Röhre dient außerdem zur Wasserzuführung; im Pfropfen ist noch ein zweites Rohr zum Ablassen des Wassers. Mit dem oben genannten Manganindraht konnten Ströme bis 5 Amp. hindurchgelassen werden. Um starke Wasserzersetzung zu verhindern, kann man die Drähte mit Lack bestreichen. Durch Parallelwicklung der Widerstandsdrähte kann die Selbstinduktivität herabgesetzt werden.

Einen anderen Typus bequemer Widerstände kann man sich aus dünnen Kohlenstäben anfertigen. Die von mir verwendeten Kohlenstäbe waren Homogenkohle von etwa 2 mm Durchmesser und besaßen einen Widerstand von 2 Ω pro Stab. Die Stäbe wurden an einem Holzrahmen zickzackförmig angeordnet. Zum Wärmeisolieren dienten Asbeststreifen, die zwischen den Kohlenstäben und dem Holzrahmen eingeklemmt wurden. Sehr bequem ist die Herstellung, wenn man zur Verbindung der Kohlenstäbe käufliche Porzellanverbindungen benutzt. Die besprochenen Widerstände können natürlich sehr leicht regulierbar gemacht werden.

Die obengenannten Kohlenstäbe konnten ohne besondere Kühlung sehr gut 5 Amp. vertragen. Ordnet man die Kohlenwiderstände mit Wasserkühlung nach Art der früher beschriebenen, kann man bis 10 Amp. gehen. Für noch stärkere Ströme ist das Material selbstverständlich gröber zu wählen.

(Eingegangen 28. August 1910.)

Ein Lichtzeiger für objektive Spiegelablesung.

Von Wilhelm Volkmann.

Um den Ausschlag eines Spiegelgalvanometers in einem Hörsaal sichtbar zu machen, pflegt man den Faden einer Glühlampe, insbesondere einer Nernstlampe mit einer Linse über den Spiegel hinweg auf der Skale abzubilden. Das Bild des Lichtfadens wird naturgemäß am besten sichtbar im Dunkeln, dann aber kann man die Striche der Skale nicht erkennen, die wiederum am besten im Hellen zu sehen sind. Man könnte eine Skale von hellen Strichen auf dunklem Grunde mit einem besonderen Apparat auf dem Schirm abbilden, das ist jedoch für die allermeisten Fälle zu umständlich. Bei dem vorliegenden Lichtzeiger wird ein anderer, übrigens nicht neuer Weg eingeschlagen, um günstigere Verhältnisse zu gewinnen. Es wird statt des hellen Striches ein dunkler in ausgedehntem hellen Felde auf die Skale geworfen. Diese darf nun an einer viel dunkleren Stelle angebracht werden, als bei der üblichen Anordnung, denn der Lichtzeiger besorgt außer dem Entwerfen der Marke auch die Beleuchtung eines großen Teiles der Skale. Das Bild wird also ganz gleichartig dem, das man durch das Ablesefernrohr zu sehen gewohnt ist.

Der Lichtzeiger ist in Fig. 1 schematisch im Durchschnitt dargestellt. Er ist nichts anderes als ein kleiner Projektionsapparat und außer

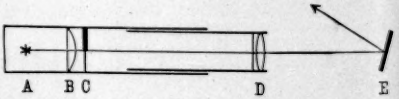


Fig. 1.

der zweckmäßigen Auswahl der Linsen kommt es nur auf die Beschaffung einer geeigneten Lichtquelle an. *A* ist ein Metallfadenlämpchen, das bei 2 Volt etwa 4 Kerzen liefert; der Faden ist in die Form einer kleinen Schraubenlinie gebracht, wodurch das Licht sehr vollkommen

durch den Kondensor B ausgenutzt wird. Dieser bildet die Lichtquelle auf der Projektionslinse D, einem achromatischen Fernrohrobjektiv, ab. Das Bild wird um so größer, je weiter die Linsen B und D voneinander entfernt sind. Je kleiner also der Spiegel E des Galvanometers ist, um so kürzer muß man den Abstand BD nehmen, damit alles Licht vom Spiegel aufgefangen werden kann.

Nahe am Kondensor, zwischen ihm und der Projektionslinse, befindet sich die Marke C, die als dunkler Strich im hellen Felde auf der Skale abgebildet werden soll. Die Marke setzt sich nach Fig. 2, die ihr Bild auf der Skale zeigt,

Fig. 2.

aus einem breiten Streifen und einem sehr schmalen zusammen. Der erstere ist ein Blechstreif, der andere ein dünner Draht, der leicht ausgewechselt werden kann. Der breite Schatten leitet, besonders bei ballistischen Versuchen, den Blick zu der richtigen Stelle, der schmale dient der genauen Ablesung. Der Abstand CD ist ein wenig mehr als die Brennweite von D. Er kann verändert werden, indem man an dem Fassungsrohr von D dreht. Dieses hat nämlich einen schrägen Schlitz, der einen am Apparate festen Stift umfaßt; es gleitet daher beim Drehen vor und zurück.

Je kürzer nun die Brennweite der Projektionslinse D ist, um so stärker wird bei gleichem Skalenabstand die Marke vergrößert und im quadratischen Verhältnis zu dieser Vergrößerung wird die Helligkeit des umgebenden Feldes geringer. Fordert man eine bestimmte Helligkeit, d. h. eine bestimmte Größe des Feldes, so muß man also die Brennweite von D um so größer wählen, je größer man den Skalenabstand haben will. Das fordert aber nach einer früheren Überlegung auch einen größeren Durchmesser der Linse D und des Spiegels E.

Der Lichtzeiger ist zunächst in zwei Größen, die zu 10 und 15 mm großen Spiegeln passen, angefertigt. Der Apparat hat die Gestalt einer kleinen Kanone, die um eine senkrechte und eine wagerechte Achse leicht geschwenkt werden kann; der Stiel ist in einem beliebigen Stativ zu befestigen. Man stellt den Apparat 10 bis 20 cm vor dem Galvanometer auf — so weit vor der Linse ist nämlich der Lichtstrahl am engsten — und richtet das Licht flach aufwärts auf den Spiegel, der es dann dicht über den Apparat zurückwirft. Der Apparat hat noch einen abnehmbaren Hilfsspiegel, mit dem man das vom Galvanometerspiegel kommende Licht nach oben werfen kann. Bei dieser Anordnung befindet sich die Skale über dem Galvanometer dicht unter der Zimmerdecke, d. h. an einer Stelle, wo sie nur von sehr wenig Tageslicht getroffen wird. Diese Anordnung zeichnet sich durch Übersichtlichkeit und gute Wirkung aus.

Eine naheliegende Frage ist, wie sich die Helligkeit der vorgeschlagenen Anordnung zu der der gewöhnlichen mit dem Nernststift verhält. Da vielfach ein 1-Amp.-Stift als besonders geeignet empfohlen wird, so sei zunächst darauf hingewiesen, daß die schwächeren von $^1/_2$ und $^1/_4$ Amp. genau dasselbe leisten. Die ausnutzbare Linsengröße ist allemal durch die Spiegelgröße beschränkt; will man nun die drei Nernststifte in gleicher Breite abbilden, so hat man Linsen von verschiedener Brennweite zu nehmen. Die von kürzerer Brennweite verarbeitet dann einen weiteren Lichtkegel, nimmt also einen größeren Teil der Gesamtstrahlung auf als die langbrennweitige, dafür steht sie aber auch der entsprechend kleineren Lichtquelle gegenüber und die Bilder der drei Leuchtstifte werden gleich breit und gleich hell. Die Flächenhelligkeit des Bildes ist überhaupt, abgesehen von ganz kurzen Brennweiten, von der Linsenbrennweite unabhängig und wird nur durch den Linsendurchmesser und den Projektionsabstand bestimmt.

Was nun die Helligkeit bei dem vorliegenden Apparat angeht, so nutzt sein Kondensor die Lichtmenge aus, die von dem 4-Lämpchen bei einem Meter Abstand auf eine Kreisfläche von 60 cm Durchmesser fallen würde. Dieses Licht findet man auch in dem hellen Feld wieder, das der Apparat entwirft. Es hat für den größeren bei 6 m Skalenabstand 30 cm Durchmesser, zeigt also bei einem 4-Kerzen-Lämpchen eine Flächenhelligkeit, wie sie 16 Kerzen in einem Meter Abstand liefern würden. Vergleichen wir nun damit die Abbildung eines Nernststiftes bei 6 m Abstand und 15 mm Linsendurchmesser. Sei ein 1-Amp.-Stift, der etwa 1,1 mm dick ist, auf 33 mm Breite abgebildet, so steht die Linse 20 cm von ihm entfernt, nimmt also das Licht auf, das in einem Meter Abstand eine Kreisscheibe von 7,5 cm Durchmesser erleuchten würde. Ein einen Millimeter langes Stück des Stiftes liefert 4 Kerzen und wird auf 10 cm² abgebildet mit einer Flächenhelligkeit, wie sie $3{,}75^2 \cdot \pi \cdot 4 : 10 = 18$ Kerzen in einem Meter Abstand liefern würden.

Unter vergleichbaren Verhältnissen gibt also der neue Lichtzeiger ein fast ebenso helles Bild, aber eine wesentlich schärfere Marke.

Von großer und, nach dem gebräuchlichen Material zu urteilen, wenig beachteter Bedeutung ist für die Deutlichkeit der Ablesung die Gestalt der Skale. Ich habe darüber eingehende Versuche angestellt und bin zu folgender Meinung gekommen. Die Strichdicke soll geringer als ein Zehntel des Strichabstandes sein, $^1/_{15}$ scheint am günstigsten zu sein. Die Strichlänge soll dem Strichabstande gleich oder nur wenig größer sein, die fünften Striche um einen halben, die zehnten Striche um einen ganzen Strichabstand länger. Das Blatt, auf dem die Skale gezeichnet ist, soll rund um die Skale einen mindestens zwei Strichabstände breiten weißen Rand haben. Bei 20 Strichen sind noch keine Zahlen nötig, ihre Weglassung erhöht die Übersichtlichkeit. Die Skalen (Fig. 2) sind in dieser Einrichtung denen ähnlich, die man bei analytischen Wagen zu verwenden pflegt; sie sollen so groß genommen werden, daß eine bequeme Zehntelschätzung möglich ist. Für ein Schulzimmer dürfte ein Strichabstand von 3 cm eben ausreichen.

Die bisher üblichen Skalen sind meist so eng geteilt, daß nicht nur die Zehntelschätzung unmöglich ist, sondern selbst die Unterscheidung der einzelnen Striche auf größere Entfernung Schwierigkeiten bereitet. Die Grenzen für die Möglichkeit dieser beiden Unterscheidungen liegen näher aneinander, als man meinen sollte. Geht man von einer in Zentimeter geteilten Skale, deren Strichdicke und Strichlänge möglichst günstig vorausgesetzt sei, so weit weg, daß die Unterscheidung der einzelnen Striche eben Schwierigkeiten zu machen beginnt, so kann man in demselben Abstand auf einer Skale mit 3 cm Teilungsweite recht gut Zehntel schätzen, wenn die Marke sich durch ihre Länge gut von den Teilstrichen der Skale abhebt. Gerade hierfür ist der breite weiße Rand nötig. Skalen mit langen Strichen sind immer unklar, weil sich die Fünfer und Zehner nicht genügend hervorheben, während sie bei Skalen mit kurzen Strichen kleine, übersichtliche Gruppen aus der Gesamtheit der Striche deutlich herausheben. Auch mit mehr als 20 Strichen wird die Skale unübersichtlicher, da nicht mehr ein Blick genügt, um festzustellen, in welcher Gruppe man sich befindet; es sind dann Ziffern nötig, die die Klarheit des Bildes sehr beeinträchtigen. Für Vorlesungsversuche dürfte die Meßgenauigkeit, die bei 20 Strichen mit Zehntelschätzung zu erreichen ist, immer genügen.

Der Apparat wird von Gans & Goldschmidt, Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Berlin N. 4, Chausseestr. 25, in den Handel gebracht.

(Eingegangen 7. Juli 1910.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität München Dr. Karl Hofmann zum ord. Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, der Direktor des Ithaca Weather Bureau Wilford M. Wilson zum Honorarprofessor der Meteorologie an der Cornell University, Dr. John Byrnie Shaw zum Assistantprofessor der Mathematik an der Universität von Illinois, der Assistantprofessor für Physik an der Mc Gill University Dr. Howard L. Bronson zum Professor der Physik an der Dalhousieuniversität in Halifax, der Professor an der Universität von Kansas Dr. Robert K. Duncan zum ord. Professor der technischen Chemie an der Universität Pittsburg, der frühere ord. Professor an der Universität Chicago Dr. Oskar Bolza zum ord. Honorarprofessor der Mathematik an der Universität Freiburg i. B., Dr. André Wahl und Dr. Guyot zu Professoren der technischen Chemie an der Universität Nancy, Professor Dr. Jacob Westlund an der Purdue University in Lafayette zum ord. Professor der Mathematik ebenda, Dr. C. H. Ashton und Dr. J. N. van der Vries zu a. o. Professoren der Mathematik an der Universität von Kansas, Dr. P. J. Moseley zum Lecturer für Physik an der Universität Manchester, der Direktor der Siemens-Schuckert-Werke Dr. O. Krell zum Professor für Schiffselektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin, der a. o. Professor an der Universität Jena Dr. Wilhelm Kutta zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Aachen, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule München Dr. Oskar Knoblauch zum ord. Professor für Technische Physik an derselben Hochschule.

Berufen: Der ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Bern Dr. Stanislaus v. Kostanecki zum April 1911 in gleicher Eigenschaft an die Universität Krakau.

Verliehen: Dem ord. Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Wilhelm Peukert der Titel Geheimer Hofrat, dem Privatdozenten für theoretische Photochemie und physikalische Chemie an der Universität und Technischen Hochschule Berlin Dr. Alfred Byk sowie dem Privatdozenten für pharmazeutische Chemie an der Universität Berlin Dr. Karl Mannich und dem Observator am Astronomischen Recheninstitut der Universität Berlin Dr. Jean Peters der Titel Professor, dem früheren Professor der Experimentalphysik an der Universität Graz Hofrat Dr. Leopold Pfaundler der Adelsstand, dem Professor der Agrikulturchemie an der Universität Königsberg i. Pr. Dr. Albert Stutzer der Titel Geh. Regierungsrat.

Gestorben: Der Professor der Chemie an der Universität Lille und frühere Generalsekretär der Société Chimique de France Dr. Edmond Wilm, der ord. Professor der Experimentalphysik und Mathematik an der Forstakademie Tharandt Geh. Hofrat Professor Dr. Johann Philipp Weinmeister, der Chemiker Dr. Charles Goeßmann in New York, der frühere Professor der Chemie an der Artillerieschule in Konstantinopel Dr. Richard Baur in Stuttgart.

Gesuche.

Promovierter Physiker,

2 Jahre als Assistent am Physikalischen Institut einer Universität tätig gewesen, mit praktischer Neigung, **sucht** Stellung im wissenschaftlichen Laboratorium einer Fabrik. Offerten unter **W. K. 53** an die Exped. dieser Zeitschrift.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.